



Tomás João Monteiro

Licenciado em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Utilização de técnicas de controlo estatístico de processo com vista à redução da variabilidade no fabrico de PET

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Engenheiro José Bатуca, Diretor da Unidade de Polímero, Selenis Portugal
Co-orientador: Prof. Doutor Mário Eusébio, Professor Auxiliar, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Júri

Presidente: Prof. Doutora Isabel Maria Rôla Coelho
Arguente: Engenheiro Júnio da Silva Pereira
Vogal: Engenheiro José de Lacerda Rascôa Bатуca



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Março, 2016

Utilização de técnicas de controlo estatístico de processo com vista à redução da variabilidade no fabrico de PET

Copyright © Tomás João Monteiro, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade NOVA de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Ad lucem

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço à Selenis Portugal pela oportunidade que me foi proporcionada ao realizar este estágio em ambiente empresarial. Agradeço ainda aos colaboradores com que tive a oportunidade de me cruzar pela forma como me acolheram e apoiaram durante o trabalho desenvolvido.

O meu obrigado aos orientadores desta dissertação, o Engenheiro José Batuca e o Professor Mário Eusébio, por terem acreditado nas minhas capacidades e juntos termos conseguido ultrapassar algumas dificuldades ainda aquando da definição do tema do trabalho.

Aos professores e colaboradores da FCT, amigos e familiares agradeço as palavras de apoio e todo o conhecimento transmitido ao longo destes 5 anos, bem como a paciência e compreensão quando as coisas não estavam a correr como era suposto.

A todos vós, o meu obrigado.

RESUMO

O poli(tereftalato de etileno) – PET – é um dos polímeros mais utilizados atualmente, encontrando uso em áreas como produção de embalagens, acessórios de higiene pessoal e componentes mecânicos. De modo a manter a competitividade e melhorar a posição num mercado de tão grande dimensão, é necessário manter uma produtividade elevada e os custos de operação minimizados.

Através da utilização de técnicas de controlo estatístico de processo é possível implementar estratégias de melhoria contínua e com isso alcançar os objetivos acima descritos. Nesta obra são apresentadas e utilizadas algumas ferramentas Seis-Sigma segundo uma metodologia Definir-Medir-Analisar-Melhorar-Controlar (DMAIC): na primeira fase é definido o problema que se pretende resolver, na seguinte procede-se à medição das variáveis relevantes, na terceira fase estas são analisadas através de ferramentas como diagramas de Pareto e de Ishikawa, cartas de pré-controlo e controlo, métricas como os índices de capacidade de processo e de manutenção preventiva, a eficiência global do equipamento (OEE) e o número de defeitos por milhão de oportunidades (DPMO), na quarta são definidas e implementadas estratégias de melhoria, sendo verificada a sua eficácia. Na última fase ocorre a monitorização das boas práticas implementadas.

Aplicando as ferramentas atrás mencionadas ao processo de produção foram identificados os principais defeitos (cor e tamanho fora dos parâmetros), tendo estes origem em fatores como a razão molar dos reagentes, as propriedades do catalisador utilizado, a quantidade de estabilizador ou cobalto adicionado, condições de processo instáveis, problemas no equipamento de extrusão e corte ou colaboradores com más práticas.

Para diminuir a variabilidade e aumentar a produtividade, foram propostas medidas com vista à otimização do processo, nomeadamente um aumento da manutenção preventiva (limpeza e substituição de peças de desgaste rápido) e realização de ações de formação de modo a transmitir aos colaboradores quais os passos processuais mais críticos para a qualidade do produto. Prevê-se com estas medidas um aumento percentual de pelo menos cinco valores no que diz respeito à métrica OEE das linhas cujo valor é mais baixo.

Já no que toca aos procedimentos analíticos, foi proposta quer a alteração da interface da base de dados de modo a aumentar a automatização do tratamento dos dados,

utilizando as ferramentas Seis-Sigma, permitindo diminuir a carga de trabalho dos colaboradores, quer a modificação do método de análise de cor de modo a ir ao encontro da norma ASTM, aumentando a fiabilidade do mesmo.

Palavras-chave: poli(tereftalato de etileno); PET; seis-sigma; controlo de processo; indústria química; melhoria; DMAIC

ABSTRACT

The polyethylene terephthalate – PET – is nowadays one of the most popular polymers, being used to make a wide variety of products (e.g. bottles, toothbrushes, displays or mechanical parts). In such a wide market, in order to stay competitive and increase the market share, the operating costs must be kept to a minimum and the productivity must be high.

By using statistical process control techniques (as the Six-Sigma method), it is possible to sketch continuous improvement strategies and reach the aforementioned objectives.

On this work some Six-Sigma tools are presented and applied using a Define-Measure-Analyze-Improve-Control (DMAIC) methodology: on the first phase one must define the issue to be addressed, on the second phase all the relevant data must be collected in order to be analyzed with the help of tools like Pareto and Ishikawa charts, run charts, control charts and metrics as the preventive maintenance or process capability indices, number of defects per million opportunities (DPMO) or the overall equipment effectiveness (OEE). After the results are gathered, these are evaluated and improvement strategies must be drawn and applied. When the starting issue is solved, the process enters a control phase, in which the ideal conditions are reassured, starting the cycle again with the following most important issue identified.

Through the application of these tools to the polymer production process the main defects could be identified (out of spec colour and particle size), which are originated by factors like the molar ratio of the reactants, the catalyst properties, the amount of stabilizer or cobalt added, unstable process conditions (heating, pressure or agitation), problems on the extrusion and cutting machinery or bad practices by the operators.

In order to reduce the process variability and increase the productivity some changes were proposed: the increase on preventive maintenance (cleaning and replacement of quick wear parts before they are broken) and training of the plant operators so that they learn the importance of their tasks to the product quality. With the implementation of these changes it is expected to increase the OEE metric in at least five percent on the lines with the lowest value.

It was also proposed to change the database interface and improve its functionality by automating the data analysis, generating Pareto, run and control charts, tables with relevant information about the production and calculating quality metrics on a specified

period, allowing for an easier data retrieval and thus an increase in productivity.

With respect to the color measurement method it was identified that it did not fully conform to the ASTM standard, so it was proposed to be changed and a correlation on the data from the two equipments using the same method could then be made, increasing the reliability of the measurement and more accurately know what value is to be expected if the other equipment is used.

Keywords: polyethylene terephthalate; PET; six-sigma; statistical process control; chemical industry; improvement; DMAIC

ÍNDICE

Lista de Figuras	xvii
Lista de Tabelas	xxi
Listagens	xxiii
Glossário	xxv
Siglas	xxvii
1 Introdução	1
1.1 Apresentação da empresa	3
1.2 Problema e motivação	3
2 Estado da arte	5
2.1 Fundamentos teóricos sobre a síntese de politereftalato de etileno (PET) .	5
2.2 Mecanismos de degradação	6
2.3 Catalisadores	6
2.3.1 Catalisadores à base de antimônio	8
2.3.2 Catalisadores à base de germânio	8
2.3.3 Catalisadores à base de titânio	9
2.3.4 Catalisadores à base de fósforo e enxofre	9
2.3.5 Utilização de co-catalisadores	10
2.4 Aditivos	10
2.5 Tecnologia	11
2.5.1 Polimerização em estado fundido	12
2.5.2 Re-cristalização	15
2.5.3 Polimerização em estado sólido	17
2.5.4 Fatores que influenciam a cinética de polimerização	19
2.6 Parâmetros de processo críticos para a qualidade	21
3 Breve introdução ao controlo de qualidade	23
3.1 Ferramentas para controlo de processo	23
3.1.1 Diagramas de causa e efeito (ou de Ishikawa)	24

3.1.2	Histogramas	24
3.1.3	Diagramas de Pareto	26
3.1.4	Cartas de pré-controlo	27
3.1.5	Cartas de controlo	27
3.1.6	Métricas	30
3.2	Ciclo PDCA	34
3.3	Metodologia DMAIC	35
3.4	A gestão pela qualidade total	36
3.4.1	Os diversos níveis do sistema TQM	37
4	Resultados	39
4.1	Definir	39
4.2	Medir	39
4.2.1	Parâmetros analisados	39
4.3	Analisar	43
4.3.1	Identificação da produção de cargas não-conformes	45
4.3.2	Identificação das não-conformidades mais comuns	46
4.3.3	Elaboração do diagrama de espinha de peixe	49
4.3.4	Aplicação de cartas de pré-controlo	49
4.3.5	Verificação da normalidade dos dados	56
4.3.6	Aplicação de cartas de controlo às variáveis	57
4.3.7	Análise dos dados do sistema de supervisão	58
4.4	Propostas de melhoria (<i>Improve</i>)	64
4.4.1	Melhoria da organização da consulta à base de dados	64
4.4.2	Melhoria do procedimento de análise de cor	64
4.4.3	Ações para resolução dos problemas observados nas linhas de produção	67
4.4.4	Implementação de métricas de qualidade	69
4.4.5	Ações de formação	72
4.5	Controlar	72
5	Conclusões	73
	Bibliografia	75
A	Diagramas de tubagens e instrumentação	79
B	Códigos SQL para tratamento e consulta de dados	81
B.1	Tratamento de dados	81
B.2	Obtenção de dados para elaboração das tabelas presentes no capítulo 4	109
B.3	Obtenção de dados para elaboração dos gráficos	111
C	Cartas de pré-controlo	113

D Atualização da página de consulta da base de dados	143
E Determinação da incerteza associada à medição de cor	145

LISTA DE FIGURAS

1	Ilustração simplificada de um diagrama de Gantt	xxv
1.1	Evolução do preço do PET (grau garrafa) entre 2010 e 2015. Adaptado de dados fornecidos por <i>Platts McGraw-Hill Financial</i>	2
2.1	Reações de formação de PET	6
2.2	A molécula de dibenzoato de etilenoglicol é utilizada como modelo para a degradação de PET devido à sua semelhança estrutural com este polímero	6
2.3	Mecanismos de degradação térmica propostos por Samperi et al. (2004). Reproduzido com autorização de <i>Elsevier</i>	7
2.4	Mecanismo de reação catalítica proposto por Parshall e Ittel (1992)	8
2.5	Ácido para-toluenosulfónico	10
2.6	Esquema do processo descontínuo de polimerização em massa em fase fundida. Adaptado de Jaffe e East (2007)	14
2.7	Exemplo de um processo contínuo de polimerização em massa em fase fundida	14
2.8	Detalhe do reator primário de polimerização ESPREE®	15
2.9	Representação da estrutura de uma esferulite com zonas amorfas e cristalinas	16
2.10	Esquema simplificado do reator de SSP descontínuo	17
2.11	Esquema simplificado de um sistema SSP contínuo Bühler	18
2.12	Curvas de evolução de IV em SSP de pré-polímeros PET com várias concentrações iniciais de CEG	21
2.13	Ilustração do efeito da concentração de CEG nos grãos de polímero	21
3.1	Exemplo de estrutura de um diagrama de causa e efeito	24
3.2	Exemplo de histograma	25
3.3	Perfis de histogramas	26
3.4	Exemplo de diagrama de Pareto com 10 variáveis	27
3.5	Exemplo de carta de pré-controlo	28
3.6	Exemplo de carta de controlo para uma estatística genérica ω	28
3.7	Regras de Nelson para deteção de causas especiais de variação	31
3.8	Diversos tipos de comportamento do processo no que respeita à distribuição das características do produto	32
3.9	Parâmetros considerados na métrica de eficiência global do equipamento (OEE)	35
3.10	Metodologias PDCA e DMAIC	36

4.1	Grossos	40
4.2	Grão com <i>speck</i>	40
4.3	Infundidos	41
4.4	placas sem (2) e com <i>haze</i> (3)	41
4.5	Referencial de cores CIELAB	43
4.6	Colorímetros utilizados	43
4.7	Diagramas de Pareto com os defeitos identificados em cada linha no total da produção	48
4.8	Diagrama de espinha de peixe com as causas gerais de produto não-conforme (PNC)	50
4.9	Diagrama de espinha de peixe com as causas PNC associadas ao processo . .	51
4.10	Diagrama de espinha de peixe com as causas PNC associadas à esterificação .	52
4.11	Diagrama de espinha de peixe com as causas PNC associadas à polimerização	53
4.12	Diagrama de espinha de peixe com as causas PNC associadas ao sistema de pastas	54
4.13	Gráficos para determinação da normalidade dos dados	56
4.14	Gráficos para determinação da normalidade dos dados após remoção dos <i>outliers</i>	57
4.15	Reconstrução final das cartas de controlo X e MR para os parâmetros de cor na produção de B e respetivas regras de Nelson violadas	59
4.16	Reconstrução final das cartas de controlo X e MR para os parâmetros de cor na produção de K e respetivas regras de Nelson violadas	60
4.17	Reconstrução final das cartas de controlo X e MR para os parâmetros de cor na produção de M e respetivas regras de Nelson violadas	61
4.18	Perfis de condições no esterificador das linhas 6 e 7	62
4.19	Comparação entre os perfis de condições na autoclave das linhas 6 e 7	63
4.20	Correlações entre os valores obtidos pelos aparelhos de medição de cor em estudo através do método proposto	67
4.21	Perfis de condições no esterificador da linha 6 antes e depois da manutenção	70
A.1	Diagrama de um sistema de cristalização em leito fluidizado	80
C.1	Cartas de pré-controlo para a produção de D na linha 1	114
C.2	Cartas de pré-controlo para a produção de D na linha 2	115
C.3	Cartas de pré-controlo para a produção de D na linha 3	116
C.4	Cartas de pré-controlo para a produção de D na linha 4	117
C.5	Cartas de pré-controlo para a produção de E na linha 1	118
C.6	Cartas de pré-controlo para a produção de E na linha 2	119
C.7	Cartas de pré-controlo para a produção de E na linha 3	120
C.8	Cartas de pré-controlo para a produção de E na linha 4	121
C.9	Cartas de pré-controlo para a produção de F na linha 1	122

C.10 Cartas de pré-controlo para a produção de F na linha 2	123
C.11 Cartas de pré-controlo para a produção de F na linha 3	124
C.12 Cartas de pré-controlo para a produção de F na linha 4	125
C.13 Cartas de pré-controlo para a produção de G na linha 1	126
C.14 Cartas de pré-controlo para a produção de G na linha 2	127
C.15 Cartas de pré-controlo para a produção de G na linha 3	128
C.16 Cartas de pré-controlo para a produção de G na linha 4	129
C.17 Cartas de pré-controlo para a produção de B na linha 3	130
C.18 Cartas de pré-controlo para a produção de B na linha 6	131
C.19 Cartas de pré-controlo para a produção de B na linha 7	132
C.20 Cartas de pré-controlo para a produção de K na linha 6	133
C.21 Cartas de pré-controlo para a produção de K na linha 7	134
C.22 Cartas de pré-controlo para a produção de L na linha 3	135
C.23 Cartas de pré-controlo para a produção de L na linha 6	136
C.24 Cartas de pré-controlo para a produção de L na linha 7	137
C.25 Cartas de pré-controlo para a produção de M na linha 3	138
C.26 Cartas de pré-controlo para a produção de M na linha 6	139
C.27 Cartas de pré-controlo para a produção de M na linha 7	140
C.28 Cartas de pré-controlo para o peso das cargas	141
D.1 Modificações realizadas à <i>interface</i> de utilizador	144

LISTA DE TABELAS

1.1	Variação do preço do PET (grau garrafa) entre 2011 e 2015	2
1.2	Gama de produtos comercializados pela Selenis Portugal (Setembro 2015) . .	4
2.1	Comparação do desempenho de p-toluenosulfonato de zinco com catalisadores convencionais à base de antimónio e germânio	10
2.2	Comparação de algumas tecnologias de SSP	19
4.1	Classificação da produção analisada em <i>conforme</i> e <i>não conforme</i> (<i>fora de especificação interna</i>). Dados obtidos por consulta à base de dados através do código da listagem B.3	46
4.2	Separação das cargas fora de especificação interna por produto e por linha. Dados obtidos por consulta à base de dados através do código das listagens B.4, B.5 e B.6	47
4.3	Variação nos tempos de processo médios na linha 6.	49
4.4	Valores de cor médios obtidos com o método antigo	65
4.5	Valores de cor médios obtidos com o método proposto	66
4.6	Diferença entre os valores obtidos no laboratório CQ e no laboratório da Produção	66
4.7	Número de defeitos por milhão de oportunidades e nível sigma atingido na produção de polímero amorfo	69
4.8	Resumo da aplicação das métricas de Eficiência Global do Equipamento para as linhas de polímero amorfo (base anual)	71
E.1	Medição da cor CIELAB das amostras nos colorímetros em estudo (resultados experimentais)	146

LISTAGENS

4.1	Consultas para remover entradas descartadas da análise	44
B.1	Sinalização das cargas segregadas não-conformes	81
B.2	Sinalização das cargas não-conformes que não foram segregadas	99
B.3	Consulta para realização da tabela 4.1	109
B.4	Consulta para obtenção das cargas não-conformes por linha	109
B.5	Consulta para obtenção das cargas não-conformes segregadas por linha	109
B.6	Consulta para obtenção das cargas produzidas por cada linha	110
B.7	Consulta para obtenção dos tempos reacionais médios na linha 6	110
B.8	Contagem dos defeitos por linha para elaboração dos diagramas de Pareto	111

GLOSSÁRIO

CSV (*comma separated values*) Formato eletrónico de armazenamento de dados, sendo cada campo separado por um carater (tabulação ou vírgula).

diagrama de Gantt Concebidos em 1890 por Karol Adamiecki e melhorados por Henry Gantt, são um método popular para apresentar a informação relacionada com um projeto, descrevendo em detalhe a relação entre as diversas tarefas que o compõem, o tempo requerido para as completar e a progressão das mesmas .

Tarefa	Semana 1							Semana 2							Semana 3							Semana 4						
	S	T	Q	Q	S	S	D	S	T	Q	Q	S	S	D	S	T	Q	Q	S	S	D	S	T	Q	Q	S	S	D
Planeamento																												
Investigação																												
Desenvolvimento																												
Implementação																												
Acompanhamento																												

Ilustração simplificada de um diagrama de Gantt

iluminante padrão Fonte de luz visível cujo espectro de emissão se encontra publicado. Existem várias séries de iluminantes padrão, que têm como objetivo a reprodução de diferentes condições de iluminação, como a série A (luz incandescente), a série D (luz do dia) ou a série F (luz fluorescente).

luminância É uma medida fotométrica do fluxo de luz numa determinada direção. Ao descrever a quantidade de luz refletida por uma superfície, pode ser utilizada como indicador do brilho que esta aparenta ter.

observador padrão A medição dos valores triestímulo é realizada consoante um ângulo de visão de 2° ou 10°, sendo necessário corrigir as funções de sensibilidade à cor de acordo com o ângulo utilizado.

pré-polímero O mesmo que polímero base, tem baixa viscosidade intrínseca e é composto maioritariamente por cadeias curtas, sendo destinado a posterior processamento de modo a aumentar o tamanho das cadeias.

spinning Método de processamento do poliéster com vista à produção de fibras, sendo o polímero fundido alimentado a placas perfuradas com o diâmetro pretendido

(*spinneretts*) e arrefecido à saída destas com recurso a ar ou água. Segue-se uma fase de tratamento químico (ensimagem) e mecânico (estiramento das fibras) antes de os filamentos, agrupados para formar cabos de uma espessura pré definida, serem bobinados.

SQL (*structured query language*) Linguagem de programação especialmente desenhada para gerir ou consultar a informação presente em sistemas de gestão de base de dados. Baseada na álgebra relacional, esta linguagem pode ser categorizada em *linguagem de definição de dados*, *linguagem de manipulação de dados* e *linguagem de controlo de dados*. O SQL está padronizado pela norma ISO/IEC 9075.

valores triestímulo Estes parâmetros, representados pelos símbolos X,Y e Z, permitem descrever a cor de acordo com o estímulo que o seu espectro provoca nas células recetoras de luz do olho humano. Na escala Y está representada a luminância e a combinação dos eixos X e Z origina o espaço de cores correspondente.

SIGLAS

BHET bis-(2-hidroxietil)-tereftalato.

DEG di-etilenoglicol.

DMT dimetil-tereftalato.

IPA ácido isoftálico.

MEG mono-etilenoglicol.

PET politereftalato de etileno.

PNC produto não-conforme.

PTA ácido tereftálico purificado.

SSP polimerização em estado sólido.

T_g temperatura de transição vítrea.

T_m temperatura de fusão.

TEAOH hidróxido de tetraetilamónio.

INTRODUÇÃO

O politereftalato de etileno (PET) é um polímero termoplástico da família dos poliésteres que pode ser processado através de moldagem, extrusão ou injeção. Dadas as suas propriedades mecânicas e térmicas, aliadas ao baixo custo de produção, encontra aplicação em artigos tão distintos como recipientes para alimentos, garrafas para bebidas, escovas de dentes, equipamento para análises clínicas ou componentes para automóveis, sendo as principais vantagens e desvantagens do PET (Romão et al., 2009):

Vantagens

- Temperatura de fusão (T_m) elevada – aproximadamente 265 °C;
- Estabilidade hidrolítica reduzida devido aos anéis aromáticos da cadeia principal;
- Seguro para uso alimentar e clínico;
- Degradação reduzida em condições normais de utilização;
- Migração de catalisador e subprodutos reduzida quando armazenado em condições normais de utilização (Bach et al., 2011).

Desvantagens

- Quando submetido a calor excessivo ou num período prolongado, o monómero, catalisador ou aldeídos apresentam potencial de migração para a superfície (Darowska et al., 2003; Tukur et al., 2012; Welle e Franz, 2011);
- Baixa capacidade de tingimento sem utilização de aditivos;
- Baixa adesão a metais;
- Higroscópico, é necessário remover a humidade antes de processar para evitar degradação;
- Sem auxílio de agentes de nucleação ou plastificantes pode apresentar dificuldades de cristalização devido à estrutura das cadeias.

De modo a corrigir as limitações intrínsecas do PET são realizadas modificações ao polímero, como co-polimerização com outros monómeros de modo a aumentar as ramificações e ligações cruzadas entre as cadeias e/ou aditivação com retardadores de chama, corantes ou protetores contra degradação pela radiação ultravioleta.

O mercado do PET possui uma elevada dimensão, com produção anual acima de 50 milhões de toneladas, tendo os preços de venda, indexados ao do para-xileno, apresentado nos últimos 5 anos uma tendência decrescente (tabela 1.1). É ainda observada no gráfico da figura 1.1 uma competitividade agressiva, com a tendência no mercado asiático para a prática de preços abaixo dos 1000 € por tonelada, pelo que as fábricas de menor dimensão localizadas no mundo ocidental tiveram a necessidade de alterar a sua estratégia de negócio e passar a produzir *polímeros de engenharia*, ou seja, polímeros adequados a finalidades específicas e, por isso, com mais valor acrescentado.

Tabela 1.1: Variação do preço do PET (grau garrafa) entre 2011 e 2015

	Variação relativa (mês de julho)			
	2011 a 2012	2012 a 2013	2013 a 2014	2014 a 2015
Alemanha	-10 %	1 %	-9 %	0 %
Espanha	-10 %	2 %	-5 %	-3 %
Estados Unidos (Costa Oeste)	-16 %	9 %	-4 %	-19 %
Sudeste Asiático	-20 %	12 %	-5 %	-20 %

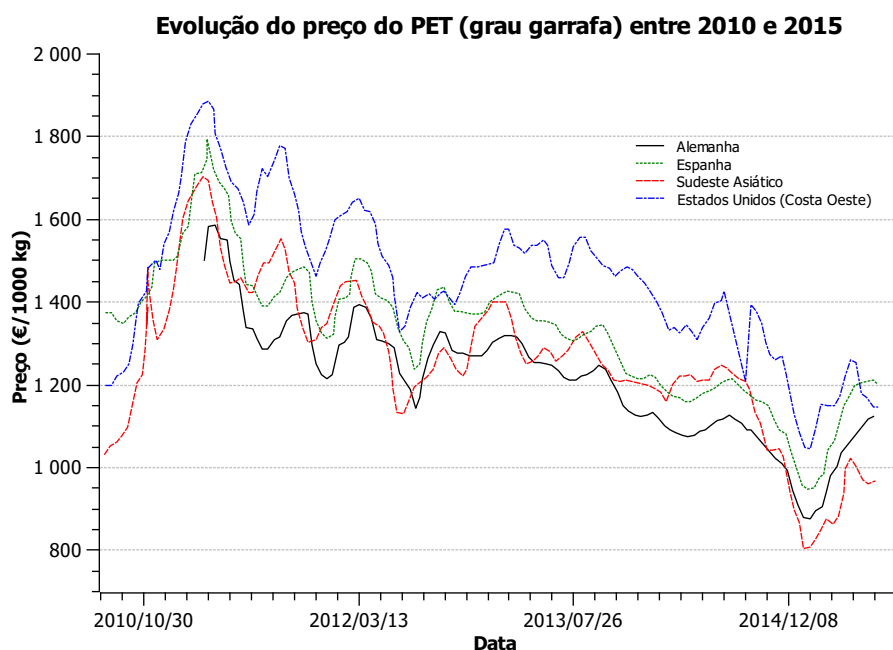


Figura 1.1: Evolução do preço do PET (grau garrafa) entre 2010 e 2015. Adaptado de dados fornecidos por *Platts McGraw-Hill Financial*

1.1 Apresentação da empresa

As obras nos terrenos da Quinta de S. Vicente, à saída de Portalegre e a caminho de Castelo de Vide, iniciaram-se no ano de 1964, com vista à instalação da FINICISA Fibras Sintéticas SARL, resultado da parceria da família Fino e a ICI Chemicals, que forneceu o conhecimento técnico necessário à produção de fibras de poliéster. As origens deste complexo industrial em zona tão remota estão relacionadas com a Fábrica de Lanifícios e Manufatura de Tapeçarias de Portalegre, propriedade da mesma família, e cuja produção seria utilizada nas duas últimas empresas referidas.

A fábrica iniciou a produção de resina PET para garrafas no ano de 1988 e tornou-se parte do grupo Hoechst AG em 1990.

Já no final da década de 1990 a empresa foi adquirida pelo grupo Trevira e desde 2002 é subsidiária do grupo IMG, sob a designação de Selenis Portugal. Contando com 7 linhas de produção de polímero em fase fundida e 5 reatores de polimerização em estado sólido (SSP) que operam em descontínuo, dedica-se ao fabrico de especialidades, como as apresentadas na tabela 1.2.

1.2 Problema e motivação

O principal objetivo de um complexo fabril é a produção de acordo com a especificação pretendida pelos clientes, uma vez que é esta característica que dita a procura pelo produto no mercado.

Com vista a tornar os processos mais rentáveis e eficientes é necessário proceder a uma melhoria contínua dos mesmos, utilizando para isso diversas ferramentas seis sigma (metodologia criada na Motorola em meados dos anos 1980 e atualmente implementada nas mais diversas áreas de negócio) levando à diminuição de desperdício, avarias e custos e consequente aumento de produtividade e competitividade.

Ao aplicar as ferramentas acima indicadas no processo fabril da Selenis será possível identificar mais facilmente as características do produto com maior variabilidade bem como a determinação da eficiência produtiva e tomar medidas corretivas quando necessário.

Tabela 1.2: Gama de produtos comercializados pela Selenis Portugal (Setembro 2015)

Designação comercial	Tipo de polímero	Processamento			Uso alimentar	Uso clínico	Exemplos de aplicação
		Sopro	Injeção	Extrusão			
Calima	CPET		✓		✓		Tabuleiros de alimentos para aquecimento no forno ou micro-ondas (até 220 °C)
Elypso	CPET		✓		✓	✓	Excelente balanço entre as propriedades óticas e mecânicas, permite a moldagem de peças como escovas de dentes e escaparates publicitários.
Genius 72	PETG		✓	✓	✓		Frascos de cosméticos, colheres, escovas de dentes
Genius 80 M	PETG			✓	✓		<i>Shrink sleeves</i> , cartões bancários embalagem de produtos em <i>blisters</i>
Genius 80 S	PETG			✓	✓		<i>Shrink sleeves</i> com impressão de gráficos para alimentos, cosméticos ou produtos de limpeza
Genius 84	PETG	✓			✓		Frascos para produtos de higiene e cosmética
Geo	Copolímero PET de elevado IV			✓	✓		Elevada durabilidade, com aplicação em geotêxteis e escovas de varredoras de rua
Infinite S 74	PET	✓	✓	✓	✓		PET <i>standard</i> para garrafas e filmes
Infinite S 82	PET	✓	✓	✓	✓		PET <i>standard</i> para garrafas e filmes
Master 5	Copolímero PET com modificador de T_g em baixas quantidades		✓	✓	✓	✓	Taxa de cristalização mais reduzida, aplicações com paredes espessas como fachadas de máquinas de venda automática, MUPI, garrafões para máquinas de água ou camada protetora de tabuleiros em CPET
Master 10	Copolímero PET com modificador de T_g em quantidades intermédias				✓	✓	Taxa de cristalização significativamente inferior, para aplicações com paredes bastante espessas como em abrigos para paragens de transportes públicos, painéis de proteção pessoal para maquinaria ou camada protetora de tabuleiros em CPET
Mix	PET com baixo IV	✓	✓	✓	✓		Com elevada concentração de corante azul e uma boa capacidade de dispersão, pode ser utilizado como aditivo de cor em PET ou resinas recicladas
Safe	Copolímero PET de baixo IV		✓		✓	✓	Inquebrável, de fácil esterilização e elevada transparência, é ideal para aplicação em equipamento de medicina como tubos para recolha e análise de sangue

ESTADO DA ARTE

2.1 Fundamentos teóricos sobre a síntese de PET

O PET pode ser produzido a partir da reação entre mono-etilenoglicol (MEG) e dimetil-tereftalato (DMT) ou ácido tereftálico purificado (PTA). Devido à libertação de metanol na via do DMT, a via de síntese mais comum atualmente na maioria dos complexos industriais utiliza PTA mediante dois passos reacionais (figura 2.1). A utilização de ácido tereftálico purificado prende-se com a presença de carboxibenzaldeído – molécula que difere da molécula de TA num grupo carboxilo, substituído por um grupo aldeído – no crude, produto resultante da oxidação parcial do para-xileno e cuja presença causa o amarelecimento do polímero (McIntyre, 1998).

1. Reação de esterificação – endotérmica – entre MEG e ácido tereftálico (TA), formando o monómero¹ intermediário bis-(2-hidroxietil)-tereftalato (BHET) e água, que deve ser retirada;
2. Reação de policondensação – exotérmica – na presença de catalisadores, libertando-se moléculas de MEG, que é recuperado e reintroduzido no processo.

De modo a modelar polímeros que vão ao encontro de necessidades específicas, podem ainda ser realizadas modificações ao PET base através da adição de co-monómeros, como ácido isoftálico (IPA), outros polióis ou aditivos, descritos na secção 2.4.

¹ Uma vez que durante a esterificação podem ocorrer, ainda que num grau reduzido, reações de polimerização, esta molécula pode ser considerada um oligómero com até 10 unidades repetitivas.

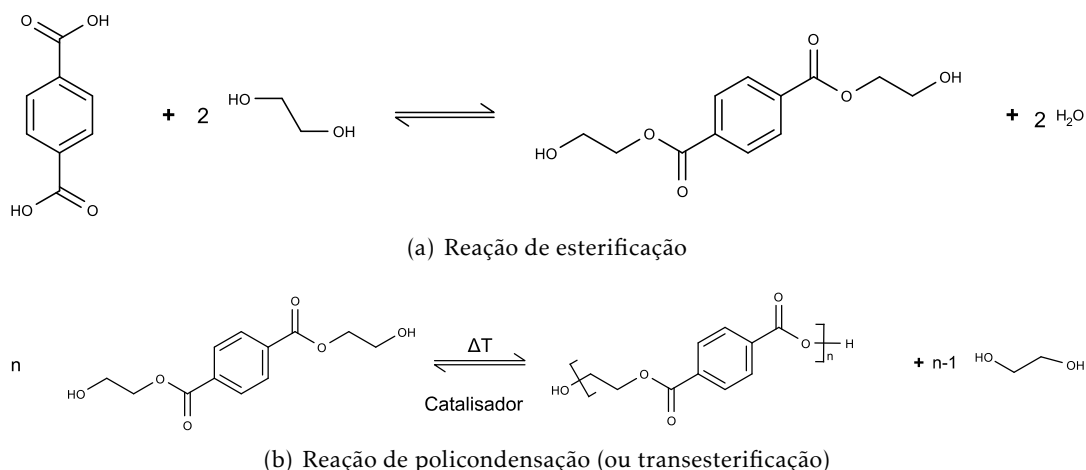


Figura 2.1: Reações de formação de PET

2.2 Mecanismos de degradação

Este polímero apresenta tendência para degradação à temperatura do processamento (aproximadamente 300 °C), pelo que a compreensão dos seus mecanismos de degradação é de elevada importância, de modo a otimizar as condições de operação e minimizar os seus efeitos.

Após ensaios laboratoriais na presença de atmosfera inerte e oxigénio utilizando como modelo da estrutura do PET moléculas de dibenzoato de etilenoglicol (figura 2.2), Botelho et al. (2001) identificou que a degradação deste polímero *na ausência de oxigénio* leva à formação de zonas alifáticas da cadeia com o dobro da dimensão e grupos terminais carboxílicos e vinílicos. A degradação *termo-oxidativa* forma também grupos terminais carboxílicos, aldeídos e compostos vinílicos, considerados de difícil deteção devido à sua rápida conversão em ácidos carboxílicos.

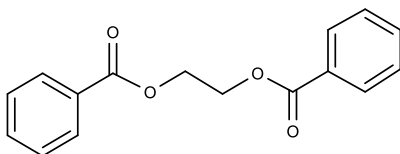


Figura 2.2: A molécula de dibenzoato de etilenoglicol é utilizada como modelo para a degradação de PET devido à sua semelhança estrutural com este polímero

Através da utilização de métodos de análise distintos, Samperi et al. (2004) apresenta um mecanismo reacional que prevê ainda a formação de acetaldeído e oligómeros de anidrido (figura 2.3).

2.3 Catalisadores

A utilização de compostos que permitam acelerar reações é vantajosa não só com o objetivo de diminuir custos através do aumento de produtividade ou poupança de energia,

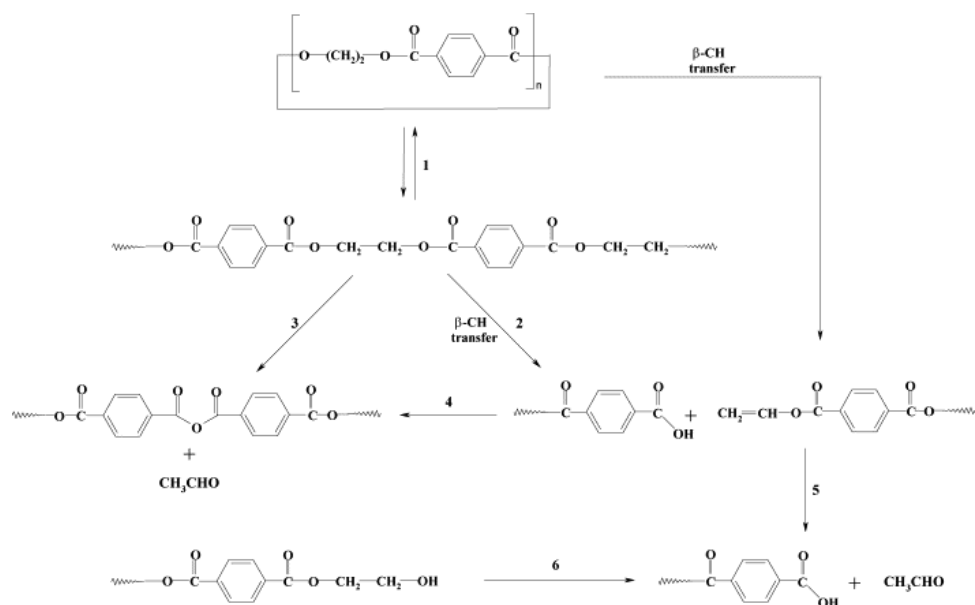


Figura 2.3: Mecanismos de degradação térmica propostos por Samperi et al. (2004). Reproduzido com autorização de *Elsevier*

mas também de melhorar a qualidade do polímero mediante tempos reacionais mais curtos ou temperaturas mais baixas, levando à diminuição das reações secundárias responsáveis pela coloração ou degradação do polímero.

Os catalisadores utilizados atualmente são, na sua maioria, baseados em antimônio ou germânio, apresentando estes últimos uma atividade superior. No entanto, devido ao seu elevado custo, o uso comercial está limitado a plásticos de aplicação especializada.

Devido ao aumento da procura para aplicações na área alimentar, com regulamentação rígida no que toca à presença de metais pesados e à sua capacidade de migração para os alimentos, tornou-se necessário o desenvolvimento de catalisadores que cumpram um compromisso entre segurança para uso alimentar, boa atividade, custo e características óticas do produto final, de modo a manter a competitividade. Deste esforço surgiram vários catalisadores alternativos, destacando-se os baseados em titânio como os que apresentam maior viabilidade para substituir os catalisadores convencionais (MacDonald, 2002).

O mecanismo para a catálise metálica na policondensação proposto por Parshall e Ittel (1992) é atualmente o mais aceite pela comunidade científica (figura 2.4). Neste, o metal previamente glicolado irá catalisar a reação de policondensação ligando-se inicialmente ao grupo hidroxilo da extremidade de uma cadeia polimérica e libertando neste processo uma molécula de MEG, reagindo então com outra cadeia polimérica, ficando o catalisador glicolado com o MEG resultante da transesterificação. Apesar das dificuldades em acompanhar a reação de polimerização por meios espectroscópicos devido às elevadas temperaturas, este mecanismo foi suportado pela investigação de Kelly (2000) e Duh (2002).

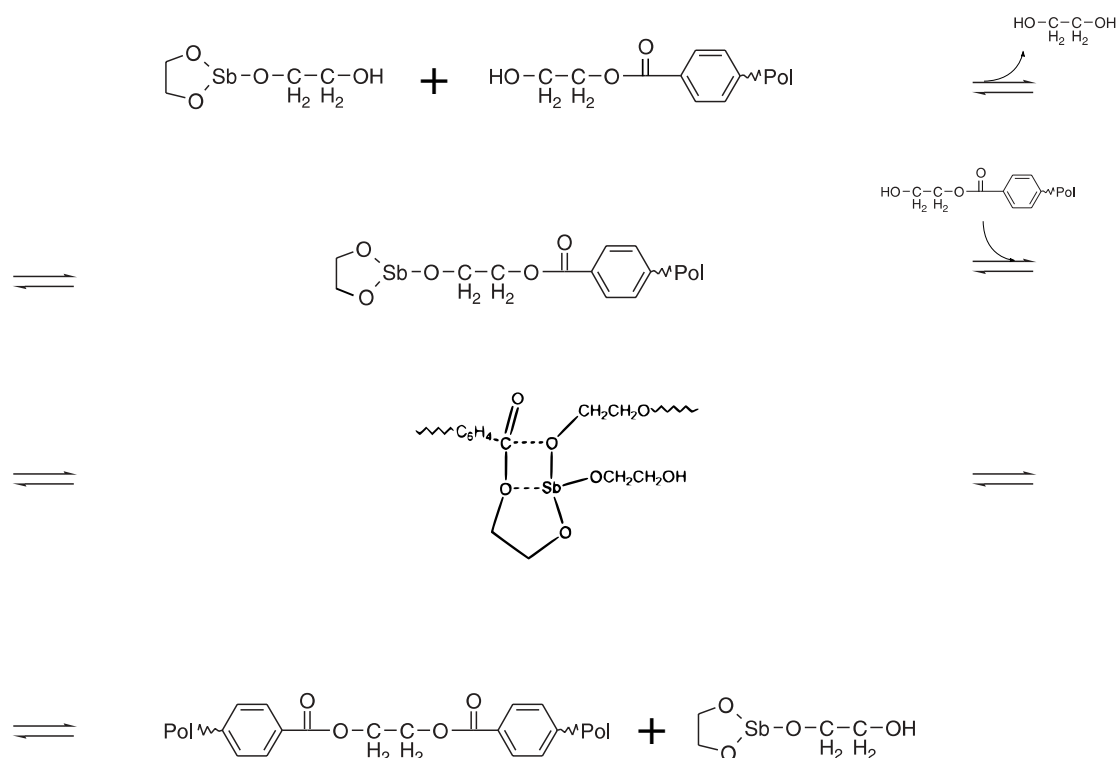


Figura 2.4: Mecanismo de reação catalítica proposto por Parshall e Ittel (1992)

2.3.1 Catalisadores à base de antimônio

Os catalisadores para produção de poliésteres são, na sua maioria, compostos de antimônio como trióxido de antimônio (Sb_2O_3) ou triacetato de antimônio ($\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$).

Caso sejam utilizados estabilizadores à base de fósforo, como ácido fosfórico, é necessário aumentar a concentração de antimônio de modo a compensar a diminuição de atividade causada pela redução do $\text{Sb}(\text{III})$ a $\text{Sb}(0)$.

As suas desvantagens prendem-se principalmente com a toxicidade do metal, a eficiência catalítica (é necessário um teor metálico elevado relativamente a catalisadores alternativos), a tendência para precipitação e descoloração do produto (uma vez que o metal se deposita sob a forma de partículas finas e compostos insolúveis como Sb_2O_5 e espécies de Sb-P) e formação de oligómeros que colmatam os *spinnerets*² (Thiele, 2001).

2.3.2 Catalisadores à base de germânio

O dióxido de germânio é utilizado em mercados nicho principalmente devido às suas excelentes propriedades óticas, sendo necessária a sua estabilização com compostos fosforados dada a tendência para sofrer degradação oxidativa. Apesar das suas boas propriedades é mais dispendioso que os restantes, atingindo preços de cerca de 1000€ por kg de catalisador.

²Placas finamente perfuradas para extrusão de polímero em fibras, num processo chamado *spinning*.

2.3.3 Catalisadores à base de titânio

Os catalisadores à base de titânio são substancialmente mais ativos que os de antimônio, sendo necessários 10-30 ppm de Ti *versus* 250-300 ppm de Sb na quantidade ótima de metal catalítico (MacDonald, 2002). Os catalisadores da primeira geração eram constituídos TiO_2 e as novas formulações consistem em compostos de titânio com ligandos de etanolaminas e seus derivados (Yang et al., 2012) ou alcóxidos metálicos – presentemente utilizados na catálise de outros tipos de poliésteres – como o butóxido de titânio (IV), como apresentado por Van Hoof (2012).

Apesar das vantagens acima citadas, estes catalisadores são suscetíveis de promover a degradação termo-oxidativa do polímero, transformando os grupos fenólicos resultantes da hidroxilação em estruturas quinonóides que conduzem à descoloração do material (Yang et al., 2010), pelo que a reação deve ser conduzida a temperaturas inferiores e necessariamente recorrendo a estabilizadores à base de fósforo.

2.3.4 Catalisadores à base de fósforo e enxofre

A possibilidade de utilização de compostos fosforados como catalisadores da síntese de PET é apresentada por Schumann e Thiele (1998), evitando assim a utilização de metais pesados.

De acordo com estes autores, os *ácidos carboxifosfônicos* ao serem incorporados na cadeia polimérica conferem estabilização térmica e oxidativa duradouras, não escurecem o PET, permitindo ainda, em fase fundida, a diminuição do tempo de residência até cerca de 10%, temperaturas até 3 °C mais baixas na policondensação e, em SSP, redução de tempos de residência até 30% e temperaturas até 20 °C relativamente aos catalisadores convencionais. Já o composto sulfurado apresentado, o *ácido benzosulfônico*, é considerado pelo autor como suficientemente volátil para permitir uma catálise na fase sólida que resulte num produto virtualmente livre de catalisador.

Apesar de alguns autores (Burch, 2000; Denchev et al., 2001; Parthasarathy, 2003) apresentarem compostos sulfurados como catalisadores para a síntese de PET ou copolímeros PET/poliamida, alegando rendimentos consideravelmente superiores aos catalisadores convencionais (tabela 2.1), o comportamento destes compostos como catalisadores é um assunto controverso, defendendo Samperi et al. (2003); Samperi et al. (2004) que a adição de ácido p-toluenosulfônico (figura 2.5) induz um aumento considerável das reações hidrolíticas que originam grupos carboxílicos terminais, levando à degradação do polímero.

Kulkarni et al. (2015) aborda a aplicação de compostos sulfurados numa perspetiva de co-polímero em vez de catalisador, sugerindo que ao preparar um pré-polímero de poliamida ou um poliéster convencional e combinando-o com um segundo pré-polímero produzido pela reação de um sulfonato aromático e um poliol é possível obter um produto final com uma melhor capacidade de tingimento e maior resistência às nódoas.

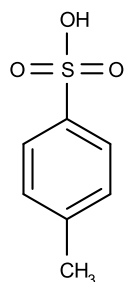


Figura 2.5: Ácido para-toluenosulfônico

Tabela 2.1: Comparação do desempenho de p-toluenosulfonato de zinco com catalisadores convencionais à base de antimônio e germânio. Adaptado de Parthasarathy (2003)

Exemplo	Metal catalítico	Concentração de metal catalítico, ppm	IV antes do SSP, dL g ⁻¹	IV após 24h de SSP, dL g ⁻¹	Δ IV	Melhoria relativa
21 (comparativo)	Sb	280	0.206	0.690	0.484	+253%
22	Zn	100	0.216	1.440	1.224	
23 (comparativo)	Ge	100	0.189	0.639	0.450	+272%

2.3.5 Utilização de co-catalisadores

É possível otimizar um sistema catalítico através da adição de outros metais (formando catalisadores metálicos mistos por exemplo com os compostos atrás descritos), permitindo uma velocidade reacional mais elevada e compensando as desvantagens que cada catalisador apresenta individualmente.

A utilização de tungstênio como co-catalisador juntamente com os catalisadores convencionais é proposta por Kulkarni e Raj (2009) de modo a aumentar a cinética de polimerização em SSP e melhorar o brilho do polímero final (valor L^*).

2.4 Aditivos

A adição de alguns tipos de compostos em conjunto com catalisadores metálicos contribui para o aumento da velocidade de crescimento, bem como a obtenção de propriedades físicas mais específicas. Exemplos destes compostos são:

- *Extensores de cadeia* — Moléculas multifuncionais que reagem com os grupos terminais das cadeias e os ligam entre si, originando ramificações cruzadas e cadeias de elevado peso molecular, diminuindo a capacidade de cristalização e por isso também baixando as temperaturas de processamento do polímero. Nesta classe de aditivos encontram-se moléculas como o penta-eritritol ou resinas epóxicas (Raffa et al., 2012);
- *Acetaldehyde Scavengers* — O acetaldeído é um subproduto da degradação térmica

do PET que pode ser formado durante a síntese em fase líquida ou em processamento a temperaturas elevadas (acima de 270 °C) como no fabrico de peças por injeção. Dado que este composto tem a capacidade de migrar do plástico para os conteúdos, provocando uma alteração de sabor nos mesmos, é desejável diminuir a sua presença no produto final mediante a alteração das condições de polimerização (obtendo uma viscosidade baixa em fase fundida, seguida de um ΔIV maior em SSP), com a desvantagem de serem necessários tempos de residência mais elevados. De modo a permitir o alcance de uma maior viscosidade no final da fase fundida mantendo níveis de acetaldeído reduzidos podem ser utilizadas moléculas conhecidas por *acetaldehyde scavengers*, como fosfatos metálicos que, segundo Rule et al. (2007), formam α -hidroxifosfonatos através da reação com esta molécula;

- *Hidróxido de tetraetilamónio (TEAOH)* — Os sais de aminas quaternárias inibem a formação de di-etilenoglicol (DEG), que ao ser incorporado na cadeia a torna mais flexível (Anfinogentov et al., 1982), melhorando simultaneamente a capacidade de tingimento com pigmentos ácidos (Vaginay, 1977);
- *Co-monomeros* — De modo a baixar a capacidade de cristalização do material e a temperatura de fusão é possível adicionar compostos que irão tomar parte na constituição da cadeia polimérica como o ciclohexanodimetanol (CHDM), neopentilglicol (NPG) ou ácido isoftálico (IPA) (Rebsdat e Mayer, 2000);
- *Estabilizadores e corantes* — Compostos adicionados à mistura reacional com o objetivo de diminuir as reações de degradação bem como para conferir a cor pretendida ao mesmo. Os estabilizadores são, geralmente, compostos à base de fósforo, e os compostos utilizados para a correção da cor do material podem ser acetato de cobalto ou pigmentos orgânicos e inorgânicos disponíveis comercialmente (Kulkarni e Dominguez, 2003; Rainer Hagen e Zimmermann, 2000; Yuo et al., 1997);
- *Hidróxido de sódio* — É utilizado para hidrolisar as cadeias de polímero, revertendo-as assim ao estado de monómero e permitindo a repolimerização.

2.5 Tecnologia

A produção de PET é iniciada pela polimerização em estado fundido (*melt*) até se atingir um determinado valor de IV, sendo este produto armazenado ou sujeito a um passo de polimerização em estado sólido (SSP), consoante o grau de viscosidade desejado. Existem vários licenciadores de tecnologia, como a ICI Fibres, Uhde-Inventa-Fischer, INVISTA, Bühler ou Eastman, que realizam o projeto e construção quer de novas fábricas, quer de atualizações a complexos industriais existentes e cuja tecnologia instalada já seja obsoleta ou cuja capacidade produtiva se tenha tornado insuficiente para fazer face à procura do mercado.

2.5.1 Polimerização em estado fundido

2.5.1.1 Processo descontínuo

Surgido na década de 1950, o método de produção mais antigo é constituído por um reator de esterificação, um de polimerização e de equipamento de extrusão.

Esterificação

A reação de esterificação decorre num reator (também designado por esterificador) pressurizado e agitado, sendo carregados reagentes ou pastas de reagentes a aproximadamente 80 °C. A preparação destas é realizada mediante a adição de matérias-primas frescas e o glicol recuperado na operação de policondensação, de modo a reaproveitar os subprodutos úteis o mais possível.

Durante a fase de carga de pasta são injetados os aditivos, o catalisador de polimerização e iniciado o aquecimento gradual até à temperatura de reação, aproximadamente 260 °C (McIntyre, 1998), aplicando-se 2 bar a 3 bar de pressão relativa (de modo a permitir uma melhor dissolução do PTA em MEG), sendo os vapores formados no decorrer da reação, arrefecidos na coluna do esterificador, condensando o glicol de volta para o meio reacional e removendo vapor de água pelo topo da coluna. O decurso da reação é monitorizado através da quantidade de água que é recolhida e das temperaturas do topo e base da coluna (sendo a primeira controlada através do caudal de refluxo), que irão começar a subir e descer, respetivamente, à medida que a reação se aproxima do final.

Estando recolhida a quantidade de água correspondente ao grau de esterificação desejado é adicionado estabilizador e procede-se à transferência do monómero para o autoclave, sendo a progressão desta monitorizada através da pressão no interior do esterificador (Kulkarni e Raj, 2010).

Policondensação

Após alimentar o monómero ao autoclave é aplicado gradualmente vácuo até ser atingida uma pressão absoluta de cerca de 2 mbar (McIntyre, 1998), decorrendo a polimerização nestas condições e os vapores de glicol formados são recolhidos para um depósito.

A progressão da reação é monitorizada utilizando o agitador do autoclave como viscosímetro, aumentando a potência necessária para o girar juntamente com a viscosidade do meio. Quando a corrente elétrica que chega ao motor atinge um nível pré-determinado, a velocidade do agitador é reduzida de acordo com uma determinada relação potência/velocidade/binário até ao fim da operação.

Com o aumento de viscosidade e o decorrer da reação a temperatura do meio começa a subir, sendo então iniciado um procedimento de arrefecimento do mesmo, através da remoção do calor gerado.

Quando a velocidade atinge o nível associado à viscosidade pretendida, conclui-se a polimerização procedendo ao isolamento do circuito da bomba de vácuo/ejetor e à ventilação do autoclave com recurso a azoto.

Extrusão

Após o fim da operação de polimerização o autoclave é pressurizado com azoto até aproximadamente 4 bar relativos e aberta a válvula de extrusão, passando o polímero líquido por uma fiação de modo a adquirir a forma de filamentos. Estes são guiados numa rampa inclinada com água, de modo a sofrer arrefecimento rápido (*quenching*), e transformados em fibras ou *pellets* consoante a tecnologia instalada.

No caso de produção de *pellets*, estas passam então por um secador para remover a humidade e um peneiro, sendo então encaminhadas para tremonhas onde aguardam pelos resultados do laboratório, segundo os quais são classificadas e, finalmente, encaminhadas para o seu destino (silo ou eurobin).

2.5.1.2 Processos semi-contínuo e contínuo

Estes métodos de produção em fase fundida representam os mais recentes avanços tecnológicos na produção de poliésteres, permitindo o aumento da produtividade face à operação descontínua, bem como a diminuição da variabilidade devido à maior homogeneização do monómero.

A diferença entre o método semi-contínuo e o descontínuo de operação consiste essencialmente na existência de uma bateria de esterificadores que operam em descontínuo e descarregam o monómero para um depósito intermédio, alimentando este os autoclaves contínuos, cuja forma é distinta dos anteriores, dado que são horizontais com agitação realizada por vários pratos rotativos. Analogamente, uma variante deste tipo de processo utiliza uma bateria de esterificadores em contínuo que alimentam autoclaves em descontínuo.

O método contínuo emprega, para além dos autoclaves contínuos, também o passo de esterificação em contínuo. Uma variante deste tipo de processo, ilustrada na figura 2.7, compreende um depósito agitado para preparação da pasta de reagentes (31), um esterificador pressurizado sem agitação (35) encamisado e aquecido com um permutador tubular (34) no seu interior de modo a garantir a convecção do fluido, um pré-polimerizador sob vácuo sem agitação (39) cujo princípio de mistura é semelhante ao do equipamento anterior, e um polimerizador final sob vácuo (41) com agitação por pratos rotativos (42).

Uhde-Inventa-Fischer MTR®

Este processo é um processo *melt-to-resin* onde é possível atingir viscosidades elevadas apenas em fase fundida e com recurso a apenas dois reatores, sendo o primeiro, designado pelo nome comercial ESPREE®, um reator em forma de coluna no interior do qual desce um filme líquido de polímero (figura 2.8) e o segundo, designado por DISCAGE®,

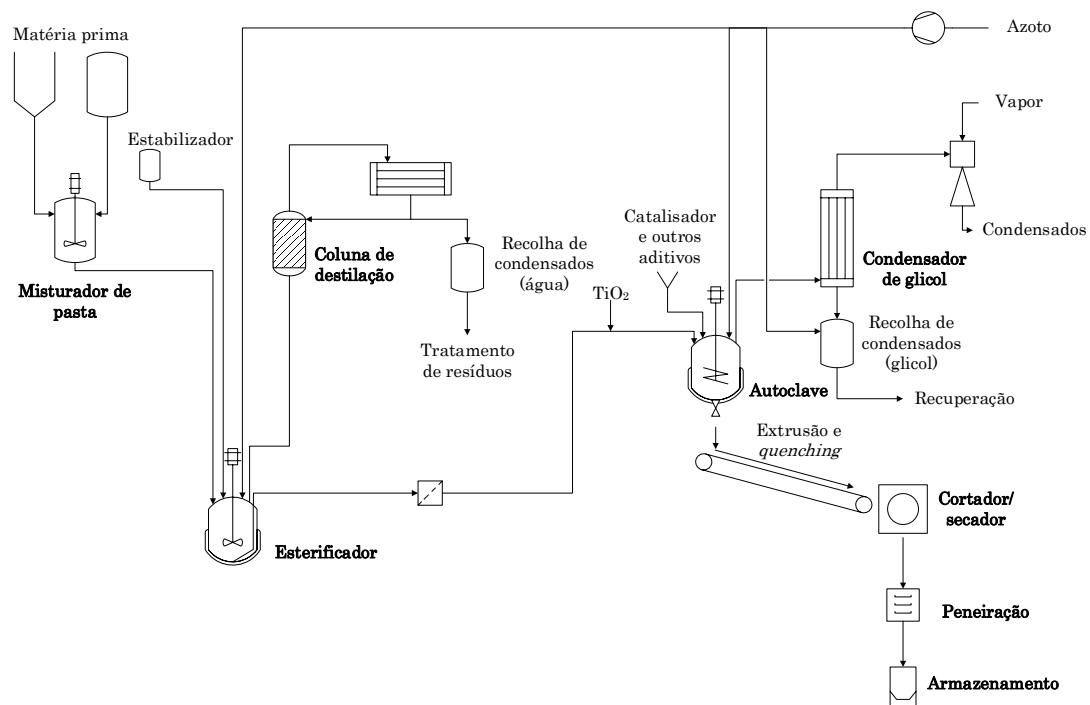


Figura 2.6: Esquema do processo descontínuo de polimerização em massa em fase fundida. Adaptado de Jaffe e East (2007)

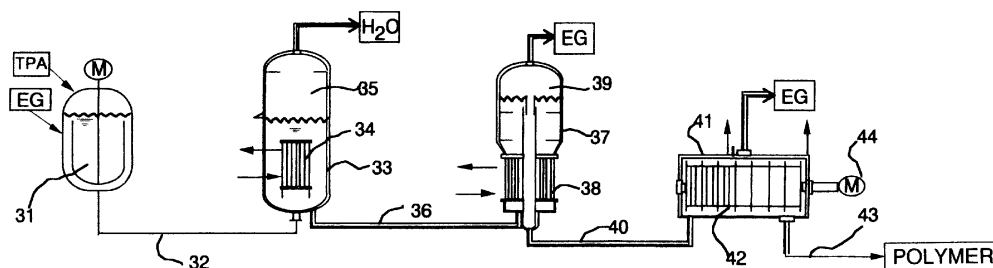


Figura 2.7: Exemplo de um processo contínuo de polimerização em massa em fase fundida. Figura obtida de Nakamoto et al. (2000)

é um polimerizador final com agitação por discos de geometria semelhante ao equipamento descrito na secção anterior embora com um sistema de transmissão do movimento distinto.

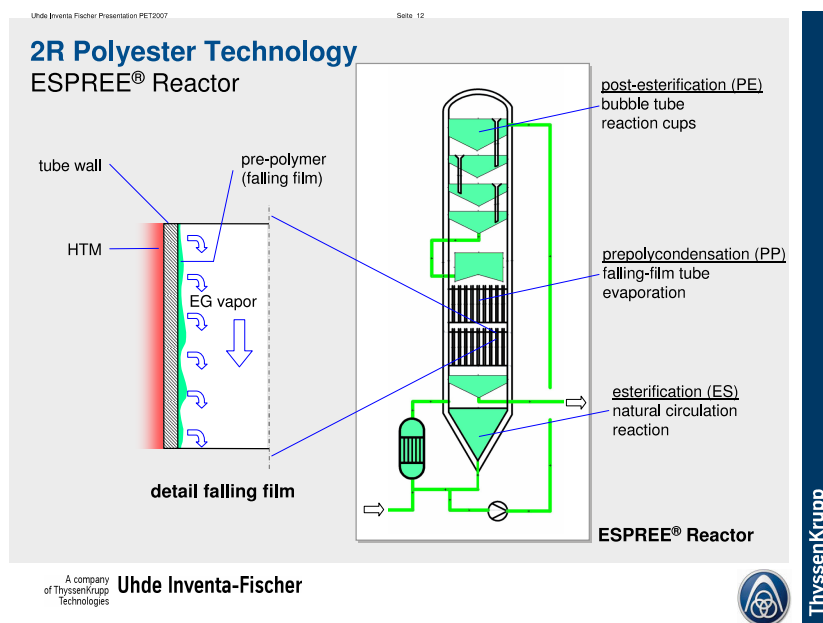


Figura 2.8: Detalhe do reator primário de polimerização ESPREE®. Figura obtida de Bartz (2007)

As vantagens anunciadas desta tecnologia prendem-se com a eliminação dos passos de reaquecimento, cristalização e SSP, traduzindo-se em menores custos energéticos e de manutenção, taxas de produção de acetaldeído inferiores comparativamente com outros processos no mercado, tempo de produção reduzido e elevado rendimento material, obtendo-se no final uma resina com características idênticas à do processo tradicional com SSP.

Para atender às necessidades das diversas indústrias podem ser realizadas modificações ao processo como substituição da pelletizadora por extrusoras para produção de folhas (*melt-to-sheet*, MTS®) ou filme (*melt-to-film*, MTF®), eliminando os custos associados à transformação do polímero desde a sua forma granular até estas últimas formas.

2.5.2 Re-cristalização

O polímero obtido em *melt* é amorfo devido ao arrefecimento rápido aquando da extrusão. Dado que esta morfologia é caracterizada por uma desordem elevada das cadeias associada a uma maior mobilidade das mesmas, o material apresenta uma temperatura de transição vítrea (temperatura de transição vítrea (T_g)) relativamente baixa, rondando os 60 °C a 80 °C, acima da qual o material começa a ficar pegajoso e se torna quebradiço e menos rígido devido ao aumento da mobilidade das cadeias.

Já um polímero completamente cristalino é caracterizado por uma maior resistência à temperatura e pela ausência de T_g , apresentando apenas temperatura de fusão (T_m).

A capacidade de cristalização é determinada pela configuração estereoquímica das cadeias, diminuindo com grupos de dimensões elevadas e com ramificações. Nestes casos, é possível cristalizar apenas até um determinado grau, coexistindo no polímero zonas amorfas e cristalinas em estruturas esferulíticas (figura 2.9), designando-se este por *semi-cristalino* e apresentando quer T_g quer T_m .

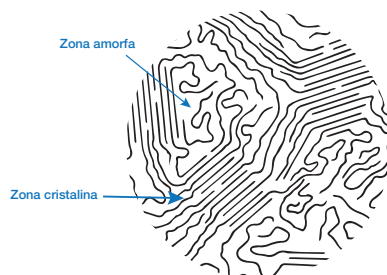


Figura 2.9: Representação da estrutura de uma esferulite com zonas amorfas e cristalinas. Adaptado de Odian (2004)

Para evitar a sinterização das partículas em SSP é necessário aumentar o grau de cristalinidade do material realizando aquecimento acima da T_g (de modo a aumentar a mobilidade das cadeias) mas abaixo da T_m . Ao ser atingida a temperatura crítica de cristalização (cerca de 220 °C) ocorre a ativação do mecanismo e é libertada a energia acumulada sob a forma de calor à medida que as cristalites crescem, sendo então mantida a temperatura durante o tempo necessário para ser atingido o grau de cristalinidade desejado.

Esta operação é realizada em cristalizadores contínuos ou descontínuos com recurso a:

- radiação infravermelha e agitação (*NOVATEC Infrared Drying and Crystallization*);
- gás quente em leito fluidizado ou móvel (um exemplo desta variante tecnológica pode ser encontrado no apêndice A);
- cristalização direta, que reaproveita o calor residual do polímero após a extrusão aumentando a eficiência energética (*Combi-Crystal-PET®*, processo desenvolvido pelas empresas Buhler e Rieter Automatik).

Durante este processo é necessário garantir que o polímero está seco ao entrar para o cristalizador, evitando assim a hidrólise do mesmo, e que as partículas não formam aglomerados, sendo para tal realizada agitação mecânica ou circulação de gás inerte no leito, permitindo este último método também a remoção mais eficiente do calor gerado e compostos voláteis como água, MEG, DEG ou acetaldeído do interior dos grãos.

2.5.3 Polimerização em estado sólido

A polimerização em estado sólido permite elevados rendimentos por volume de reator, sendo a sua utilização a jusante da polimerização em *melt* bastante importante para atingir elevados graus de polimerização, dado que no processo convencional em fase fundida o polímero atinge um grau de polimerização relativamente reduzido de modo a evitar degradação térmica ou problemas decorrentes do aumento de viscosidade, como maior dificuldade de agitação e limitações de transferência de calor.

Esta é ainda vantajosa porque como as cadeias apresentam menor mobilidade as reações de degradação e a formação de subprodutos ocorrem numa menor extensão. Estes e outros voláteis são removidos dos grãos de polímero que estão no reator, levando a um produto mais puro do que aquele que seria produzido apenas recorrendo à tecnologia anterior (Papaspirides e Vouyiouka, 2009).

2.5.3.1 Processo descontínuo

Na variante mais antiga do processo o pré-polímero é alimentado ao reator e cristalizado no seu interior, sendo então aplicado vácuo por ação de bombas, calor e agitação – garantida pelo movimento de rotação descentrado do próprio reator (figura 2.10).

Ao ter sido atingido o grau de polimerização desejado, o reator entra num ciclo de arrefecimento e o material é descarregado para uma tremonha aguardando classificação.

De modo a aumentar a produtividade, nos processos de SSP descontínuo adotados mais recentemente os passos de cristalização e arrefecimento final ocorrem no exterior do reator, sendo ainda aplicada uma corrente de azoto no lugar do vácuo que permite uma remoção melhorada dos compostos voláteis presentes no interior das *pellets* como aldeídos, vinílicos, MEG e água (Friedlaender et al., 2013).

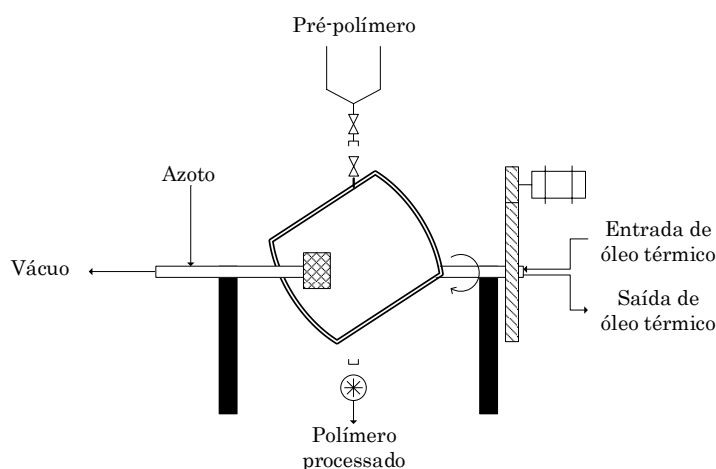


Figura 2.10: Esquema simplificado do reator de SSP descontínuo

2.5.3.2 Processo contínuo

De modo a permitir capacidades mais elevadas de processamento de pré-polímero, foi desenvolvido um processo do tipo contínuo, com recurso a um reator SSP de coluna. Este processo permite eliminar os tempos mortos correspondentes à carga, descarga e limpeza do reator associados ao processo descontínuo, mas com o inconveniente de poder ocorrer sinterização das partículas nas zonas inferiores do reator devido ao peso do leito por cima das mesmas (Papaspnyrides e Vouyiouka, 2009).

As tecnologias convencionais, como da UOP-Sinco e da Bühler (figura 2.11), são compostas de quatro passos fisicamente sobrepostos de modo a aproveitar a energia potencial gravítica para movimentar as *pellets* ao longo do processo, existindo ainda processos alternativos como o INVISTA NG3 (um processo integrado desde produção do pré-polímero em fase fundida até ao SSP), o Bepex e o M&G, cuja comparação se pode encontrar na tabela 2.2. Estes últimos foram desenvolvidos com vista a contornar aspetos tecnológicos abrangidos por patente ou ainda de modo a fornecer uma solução industrial mais flexível, com um menor custo de investimento e de operação ou com uma qualidade de produto mais consistente.

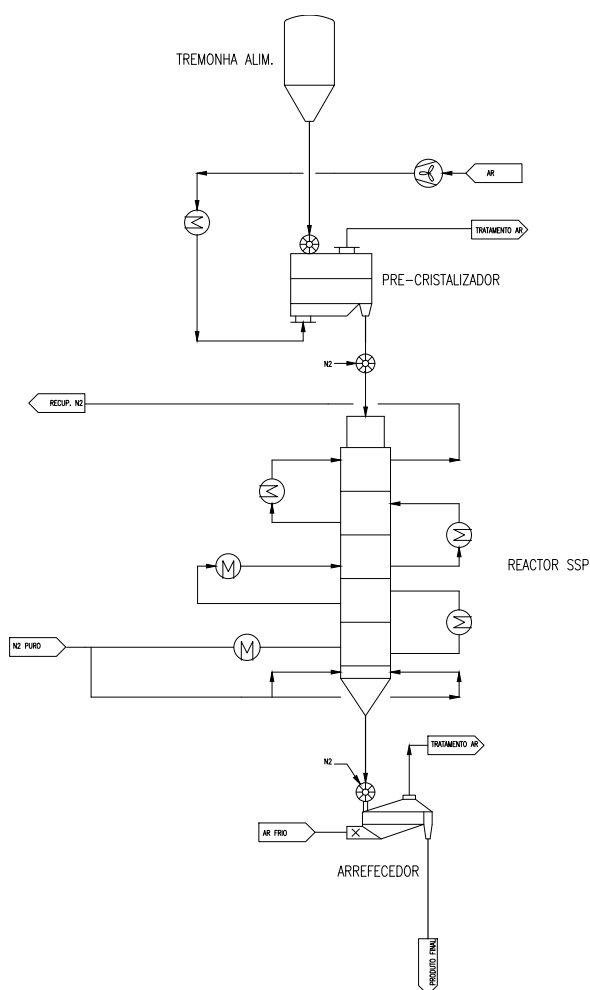


Figura 2.11: Esquema simplificado de um sistema SSP contínuo Bühler

Tabela 2.2: Comparação de algumas tecnologias de SSP

UOP-Sinco	Bühler	INVISTA NG3 ³	Bepex ⁴	Mossi Ghisolfi <i>EasyUp</i> ⁵
IV pré-polímero 0.6 dL g ⁻¹	IV pré-polímero 0.6 dL g ⁻¹	Pré-polimerização <i>melt</i> em reator coluna à pressão atmosférica IV pré-polímero 0.3 dL g ⁻¹ Pré-polímero resul- tante é solidificado em formas semi- esféricas As formas pas- sam num tapete rolante através de uma câmara aquecida onde o IV aumenta até cerca de 0.84 dL g ⁻¹		
Pré-cristalização em leito fluidizado (azoto)	Pré-cristalização em leito fluidizado com ar quente (130 °C a 180 °C)	Pré-aquecimento	Pré polímero ali- menta cristaliza- dor horizontal com agitação axial	
Cristalização se- cundária em fluxo pistão com azoto		Aumento da crista- linidade	Cristalização a temperatura cons- tante e fluxo pistão com recurso a um fuso	Cristalizador de leito fluidizado (azoto)
SSP em reator de leito móvel com azoto em contracorrente	SSP em reator de leito móvel com azoto em contracorrente (200 °C a 220 °C)	SSP final	SSP em reator de leito móvel com azoto em contracorrente	SSP em reator tubular rotativo inclinado
Arrefecimento do produto final	Arrefecimento do produto final	Arrefecimento do produto final	Arrefecimento do produto final	Arrefecimento do produto final

2.5.4 Fatores que influenciam a cinética de polimerização

- *Temperatura (fase fundida e SSP)* — A aplicação de calor fornece a energia necessária para dar início à reação, tendo influência na atividade catalítica, mobilidade dos grupos funcionais e difusividade dos subprodutos na *pellet*, no caso de SSP, devendo ser controlada de modo a evitar degradação do polímero;
- *Geometria das partículas (SSP)* — Partículas de pré-polímero de menores dimensões apresentam uma melhor velocidade de reação dada a diminuição das limitações à transferência de massa resultantes da menor distância que os subprodutos têm de percorrer até à superfície da partícula. É possível relacionar este aumento de velocidade com uma maior razão área de partícula/volume de partícula. Deste modo, as partículas de geometria esférica são aquelas que possuem o melhor desempenho,

³Stouffer et al. (1996), Stouffer et al. (1998).

⁴Herron (1979); Pikus (1996).

⁵Giuliano (2004).

dado que maximizam a área por unidade de volume, para além de apenas tocarem entre si num único ponto, diminuindo a capacidade de sinterização;

- *Cristalinidade (SSP)* — O grau de cristalinidade influencia a mobilidade dos grupos terminais e difusividade dos subprodutos. Apesar de quando elevada permitir um aumento da velocidade no SSP com reações em regime cinético, devido à concentração dos grupos terminais nas zonas amorfas, esta também irá aumentar as limitações difusionais nos casos em que os produtos a remover são de maiores dimensões, como as reações de transesterificação;
- *Fluxo de gás (SSP)* — O aumento do caudal de gás no reator, caso este opere com caudal de inerte em vez de vácuo, permite eliminar os efeitos da transferência de massa externa, fazendo com que o passo limitante do processo seja a reação cinética, considerando que a os efeitos de transferência de massa interna já foram minimizados através da escolha de uma geometria de partícula adequada;
- *Concentração de grupos terminais COOH/OH (fase fundida e SSP)* — Devido às diferenças de reatividade observadas entre os grupos carboxílico e hidroxilo que terminam as moléculas, a sua concentração inicial influencia a cinética de polimerização. Duh (2001) observou (figura 2.12) os seguintes aspetos no que concerne ao teor de grupos carboxílicos na polimerização em estado sólido:
 - a concentrações de COOH baixas no polímero base (elevado teor em OH) a reatividade é elevada, obtendo-se uma maior velocidade inicial de aumento de viscosidade visto que as reações de transesterificação são aquelas que são catalisadas pelos catalisadores de polimerização. No entanto, o alcance de graus de polimerização mais elevados é demorado devido às pequenas dimensões das cadeias e à grande dimensão dos subprodutos (maioritariamente MEG) que dificulta a sua difusão desde o interior dos grãos para a sua superfície (figura 2.13(a)), sendo atingido um patamar de IV alcançável em tempo útil relativamente baixo;
 - a concentrações crescentes de COOH no polímero base (respetivamente, concentrações decrescentes de grupos OH) a reatividade permanece relativamente elevada visto que os grupos OH reagem tanto entre si como com os grupos COOH, apesar de se verificar uma diminuição na velocidade inicial do aumento de IV dado que a reação de esterificação não é catalisada. São obtidos graus de polimerização mais elevados em tempo útil, visto que ao existir a possibilidade de ligação entre moléculas de COOH e OH existe a possibilidade de continuar a reação no interior dos grãos de polímero em viscosidades elevadas devido à maior capacidade de difusão do subproduto (água) desta reação. É ainda possível verificar que existe uma concentração de COOH ótima que minimiza o tempo de SSP necessário para atingir a viscosidade pretendida e esta

varia de acordo com as propriedades do catalisador escolhido e da geometria da partícula;

- a concentrações elevadas de COOH no polímero base (baixo teor em OH) a reatividade é bastante reduzida, verificando-se uma diminuição drástica quer da velocidade inicial quer da viscosidade máxima que é possível atingir, dado que existe uma grande quantidade de cadeias de *polímero morto*. Estes grupos são originados por ácido tereftálico que não reagiu na esterificação em fase fundida ou por ácidos carboxílicos formados em reações de degradação conjuntamente com acetaldeído.

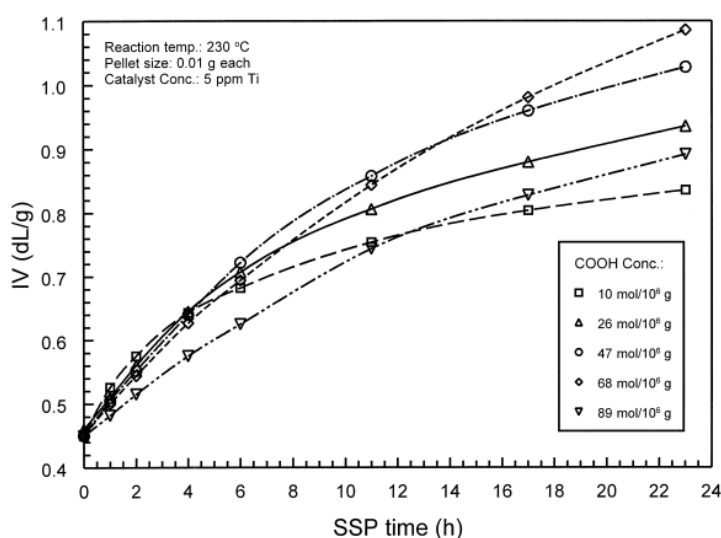


Figura 2.12: Curvas de evolução de IV em SSP de pré-polímeros PET com várias concentrações iniciais de CEG. Fonte: Duh (2001). Reproduzido com autorização de John Wiley & Sons, Inc.

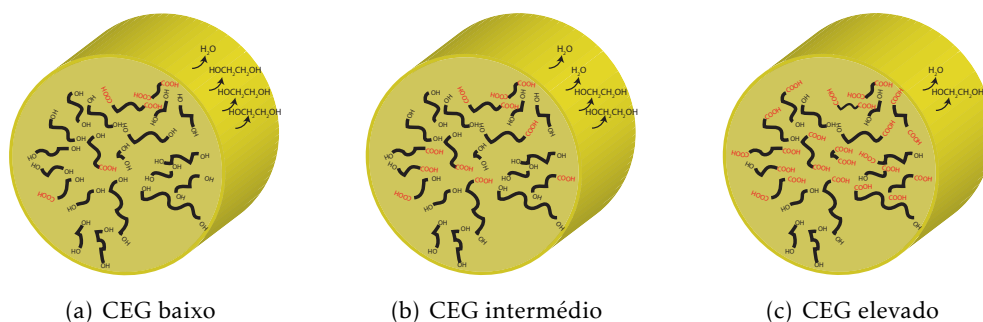


Figura 2.13: Ilustração do efeito da concentração de CEG nos grãos de polímero

2.6 Parâmetros de processo críticos para a qualidade

Dos parâmetros referidos nas secções anteriores é possível destacar mais alguns que têm uma grande influência na qualidade do produto:

- *Catalisadores* — A escolha de catalisadores adequados aos reagentes em causa é fundamental para melhorar as cinéticas de reação. A sua quantidade é proporcional à velocidade de reação até um certo limite, a partir do qual o aumento não influencia a cinética da reação de transesterificação dado que a disponibilidade de substrato (cadeias de polímero) se encontra limitada pela quantidade e natureza dos grupos terminais das cadeias;
- *Contaminantes nas matérias-primas* — Devido ao processo produtivo das matérias-primas, estas podem apresentar subprodutos que, mesmo em baixas quantidades, têm a capacidade de alterar a cor do polímero final. Apesar de serem praticamente removidos na sua totalidade aquando do processo de purificação do ácido tereftálico, os ácidos carboxílicos de fluorenona e antraquinona amarelecem o polímero mesmo quando presentes em reduzidas quantidades (Allen et al., 1998). A inclusão do glicol recuperado no passo de polimerização é essencial para aumentar a viabilidade económica do processo, no entanto caso este não seja devidamente tratado poderá conter catalisador ou água que irão influenciar a cinética, sendo considerado uma fonte de variação importante;
- *Tempo de esterificação* — O tempo de esterificação tem influência na quantidade de matérias-primas que não reage (e, por isso, no teor de COOH no polímero) comprometendo, quando a esterificação é terminada precocemente, os tempos reacionais necessários para atingir a viscosidade pretendida e o patamar máximo de viscosidade que é possível atingir;
- *Tempo de polimerização* — Ao permanecer no interior do autoclave durante mais tempo devido a extrusões mais prolongadas, por exemplo, o prolongamento da reação sob calor em condições não ideais conduz à catálise de reações secundárias (formação de acetaldeído ou DEG) e pode originar alterações na cor e viscosidade face aos valores pretendidos;
- *Vácuo* — É um dos parâmetros mais importantes na fase de polimerização uma vez permite diminuir a temperatura à qual o MEG destila, removendo-o do meio reacional e assim promover a reação no sentido direto. A presença de poros no equipamento leva à entrada de oxigénio no sistema e a degradação termo-oxidativa do PET.

BREVE INTRODUÇÃO AO CONTROLO DE QUALIDADE

O conceito de qualidade está associado a produtos bem conseguidos, com bom aspeto e que desempenham corretamente as suas funções, por longos períodos de tempo.

É importante enfatizar a subjetividade deste conceito, pois aquilo que confere qualidade a um produto são as especificações desejadas pelo cliente que o irá utilizar.

O controlo da qualidade sofreu um grande desenvolvimento a partir do século XVIII, após a Revolução Industrial, surgindo durante o século XX diversas abordagens sobre o tema, como o *Taylorismo* em 1910, que inicia a gestão científica dos processos, com o objetivo de melhorar a eficiência económica e produtividade laboral, o *Toyota Production System* implementado a partir de 1948, que se foca no desenvolvimento do trabalho em equipa com vista à qualidade e na filosofia Kaizen (que significa, literalmente, uma mudança para melhor, em Japonês) e metodologias seis-sigma desenvolvidas por Bill Smith na Motorola em 1986 e implementadas na General Electric em 1995 (Devesa, 2013). Este método consiste na combinação de diversas ferramentas – das quais são apresentados alguns exemplos de seguida – com vista a minimizar a variabilidade e as fontes de prejuízo, aumentando a rentabilidade da empresa.

Devido à enorme diversidade de casos em que pode ser aplicada a metodologia seis-sigma (por exemplo processos químicos em contínuo ou descontínuo, indústria mecânica, logística, ou recursos humanos) nem todas as ferramentas existentes podem ser utilizadas, sendo necessário decidir quais são adequadas para cada caso.

3.1 Ferramentas para controlo de processo

Pereira e Requeijo (2012) descrevem diversas ferramentas que podem ser utilizadas com vista à implementação de um sistema de melhoria da produtividade e aumento da capacidade de resposta face a falhas no processo, sendo de seguida apresentadas algumas que

se inserem no contexto da empresa em estudo, ou seja, tomando como cenário base uma indústria química cujo processo opera em descontínuo.

3.1.1 Diagramas de causa e efeito (ou de Ishikawa)

Também chamados *diagramas em espinha de peixe*, permitem a enumeração das diversas causas de um determinado efeito indesejado (problemas), sendo definidas categorias de causas gerais (sendo as mais comuns mão de obra, equipamentos, materiais, meio ambiente, medições e métodos) que têm uma influência direta no problema a ser resolvido.

Durante reuniões de *brainstorming* são elaborados vários diagramas, consistindo o primeiro numa vista geral do processo onde são assinaladas as causas mais gerais para os problemas e os fatores que as originam. Após este passo são realizados diagramas mais aprofundados abrangendo as causas mais comuns identificadas no primeiro diagrama e enumerados os possíveis pontos de falha.

Finalmente, são definidas as ações corretivas necessárias para eliminar as causas do problema e, quando aplicadas, procede-se à avaliação da eficácia das ações implementadas.

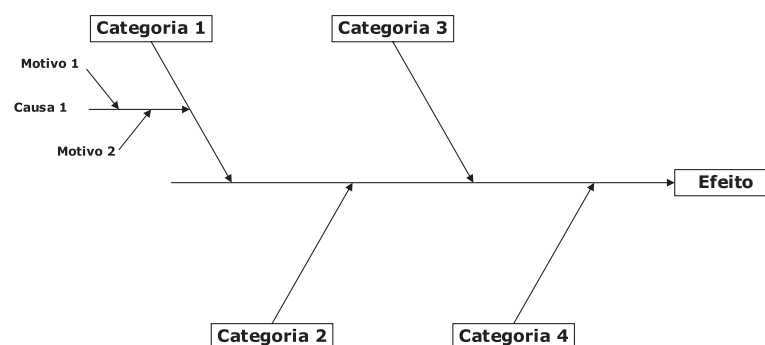


Figura 3.1: Exemplo de estrutura de um diagrama de causa e efeito

Apesar de permitirem um despiste de problemas mais célere, estes diagramas apenas permitem uma análise qualitativa das causas dos problemas, sendo necessário o recurso a um registo e análise cuidados dos incidentes e não-conformidades de modo a quantificar a frequência e influência dos problemas no desempenho do processo.

3.1.2 Histogramas

Os histogramas são um caso particular de gráficos de barras nos quais os dados estão agrupados em classes de valores (representação contínua de dados em vez de valores discretos para cada barra), e é representada a frequência com que surgem.

A construção de um histograma segue, normalmente, os seguintes passos:

1. Determinação do número de classes (k), que depende do número total de observações (N), através de expressões como a da equação 3.1, amplamente utilizada por

diversas soluções de *software*, ou a da equação 3.2, desenvolvida por Sturges (1926). Esta tem como limitações o pressuposto de que os dados seguem uma distribuição normal bem como uma representação inadequada do comportamento dos dados quando $N < 30$, uma vez que se baseia também na amplitude do intervalo de valores dos dados (R) e assim iria originar poucas classes com amostras de pequenas dimensões cujo intervalo real de valores obtidos não fosse representativo.

$$k = \sqrt{N} \quad (3.1)$$

$$k = \frac{R}{1 + 3.322 \log N} \quad (3.2)$$

2. Determinação das frequências absolutas f_a e relativas f_r para cada classe.

$$f_a = \text{número total de observações} \quad (3.3)$$

$$f_r = \frac{\text{número de observações na classe}}{\text{número total de observações}} \quad (3.4)$$

3. Representação gráfica dos dados, inscrevendo as classes no eixo das abcissas e marcando a frequência absoluta ou relativa no eixo das ordenadas.

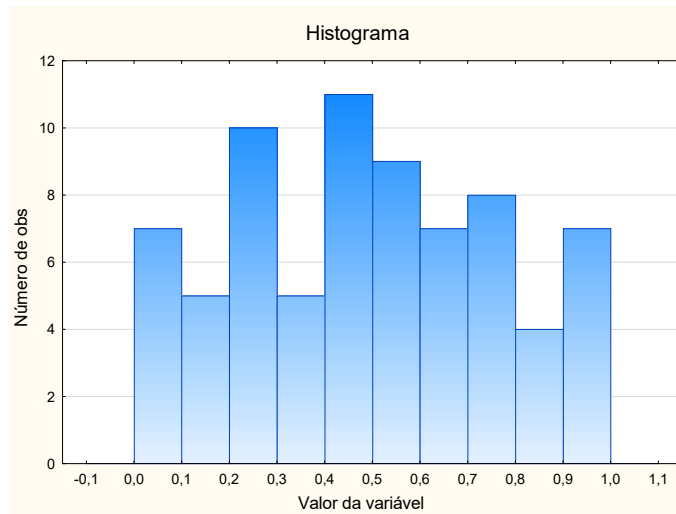


Figura 3.2: Exemplo de histograma

Os gráficos resultantes são então analisados, podendo o seu aspeto assinalar algumas situações problemáticas, como:

- distribuição com dois picos – bimodal – ou com ilhas remotas, sendo sinal de mistura de amostras de populações diferentes, como produtos ou equipamentos de produção distintos (figura 3.3(b)). Quando se misturam mais do que duas populações distintas, a aproximação dos picos origina histogramas com o aspeto da figura 3.3(c);

- distribuição com classes sem dados ou dentada (figura 3.3(d)), que revela que os intervalos das classes foram mal definidos ou o método de medição não é o mais adequado (introduzindo ruído, como arredondamentos incorretos);
- distribuição assimétrica (figura 3.3(e)) que é formada quando a média do processo não corresponde ao valor central da gama de valores que a população pode tomar, podendo ser natural no processo e não representando uma anomalia caso seja provocada por características inerentes ao equipamento;
- distribuição cortada à esquerda ou direita, indicador que os dados abaixo ou acima de determinado valor foram excluídos do lote de onde se retirou a amostra (figura 3.3(f)).

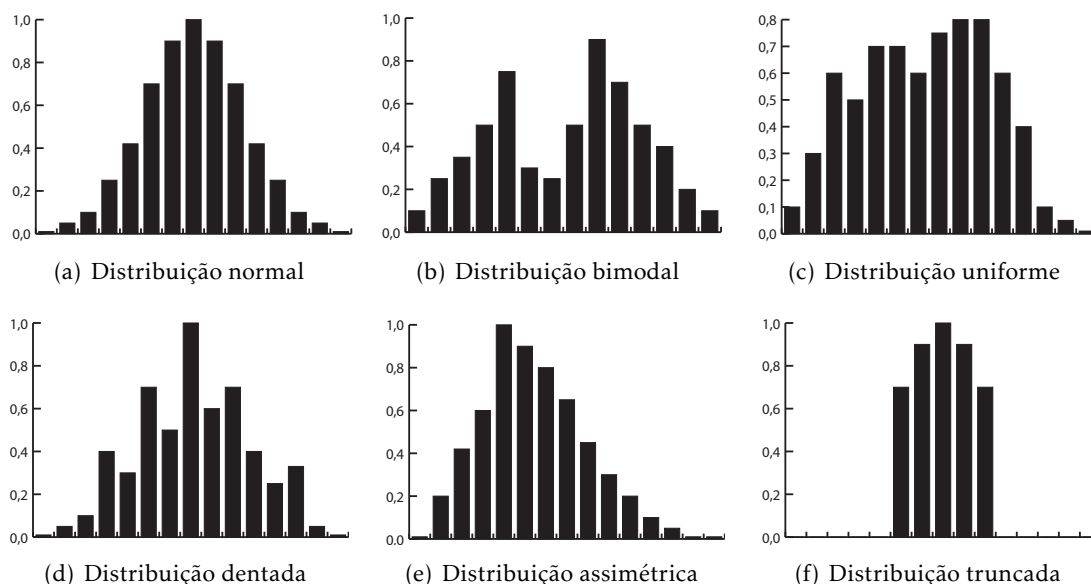


Figura 3.3: Perfis de histogramas

3.1.3 Diagramas de Pareto

Idealizados por Vilfredo Pareto, estes gráficos são uma combinação de gráficos de barras com a contagem total dos defeitos por tipo e uma curva com o total acumulado de defeitos, com escala entre 0 e 100%.

Através da análise destes diagramas é possível agrupar os tipos de defeitos em 3 classes: classe A (ou de grande relevância, que corresponde aos 20% das causas que originam cerca de 80% dos problemas – *princípio de Pareto*), classe B (ou de média relevância, que inclui os seguintes 30% das causas responsáveis por 15% dos problemas) e classe C (de baixa relevância, os restantes 50% de causas que originam apenas 5% dos problemas observados).

Este método apenas revela quais os defeitos mais frequentes, não os mais importantes ou dispendiosos, que poderão até surgir em menor frequência. De modo a contabilizar

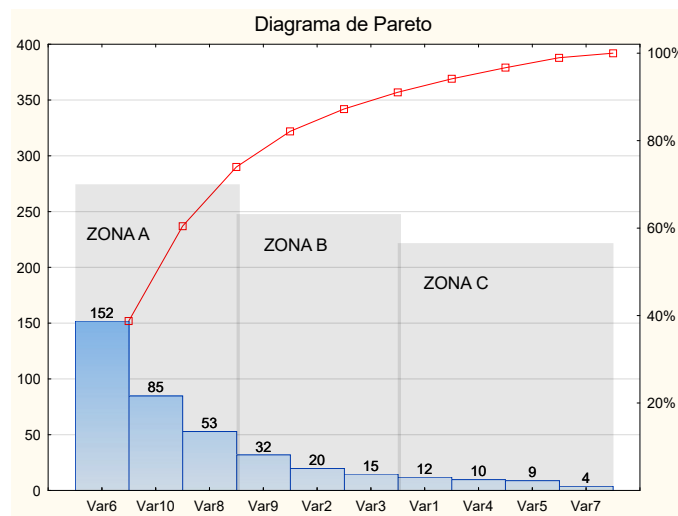


Figura 3.4: Exemplo de diagrama de Pareto com 10 variáveis

estes fatores é necessário proceder a uma análise das perdas de capital originadas por cada tipo de falha.

3.1.4 Cartas de pré-controlo

Gráficos onde são representados os valores dos parâmetros analisados em função do número da amostra (ou número da experiência). São representados os limites superior e inferior de especificação técnica (LSE e LIE, respetivamente), sendo o valor correspondente a meio-limite o delimitador da zona de alerta (figura 3.5).

Estas cartas não devem ser utilizadas em substituição das cartas de controlo, mas apenas quando é necessário proceder a um pré-controlo, ou seja, verificar se os ajustes realizados ao processo convergem para o valor nominal de especificação (alvo).

Os padrões indicadores de instabilidade a verificar nas cartas de pré-controlo são:

- um ponto fora dos limites de especificação, que indica que o processo deve ser suspenso e ajustado de imediato;
- dois pontos consecutivos na zona de alerta do mesmo lado da linha central, que indica que o processo deve ser ajustado de imediato;
- dois pontos consecutivos na zona de alerta de lados opostos da linha central, que indica que o processo deve ser suspenso e ajustado de imediato;
- ao longo do tempo o processo apresenta tendências distintas sem que nada de relevante tenha sido realizado para que estas ocorram.

3.1.5 Cartas de controlo

Baseadas no trabalho de Walter Shewhart, enquanto funcionário dos Laboratórios Bell na década de 1920, estas cartas são uma das principais ferramentas utilizadas no controlo

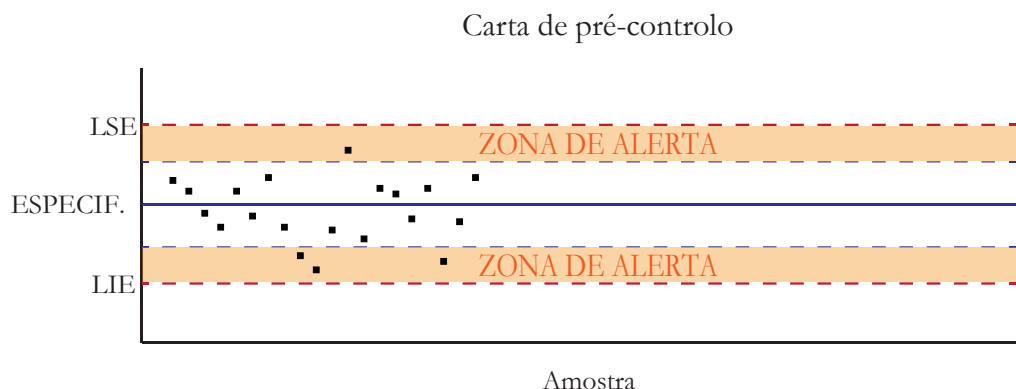
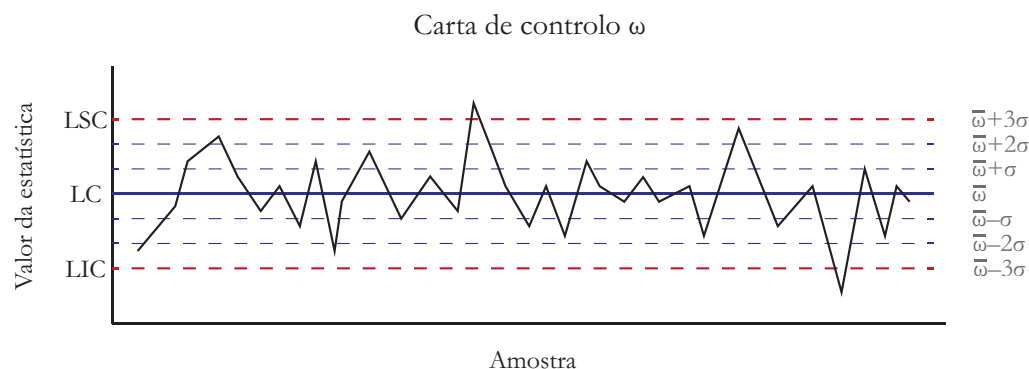


Figura 3.5: Exemplo de carta de pré-controlo

estatístico de processos, estando padronizadas por normas internacionais, como a norma ISO 7870-2:2013, que definem os métodos de construção e os objetivos dos diversos tipos de cartas existentes.

Figura 3.6: Exemplo de carta de controlo para uma estatística genérica ω

Estas cartas representam o valor de uma dada estatística ω (por exemplo observação individual, média, mediana, desvio padrão, variância, amplitude) ou atributo (como número de unidades não conformes ou de defeitos por unidade) ao longo do tempo, o limite superior de controlo ($LSC = \mu_{\omega} + 3\sigma_{\omega}$), a linha central ($LC = \mu_{\omega}$) e o limite inferior de controlo ($LIC = \mu_{\omega} - 3\sigma_{\omega}$).

A utilização de cartas de controlo de variáveis apresenta vantagens face às cartas de atributos, uma vez que através das primeiras é possível uma análise do comportamento global do processo com vista à melhoria contínua do desempenho e qualidade do produto.

Assumindo que a variável analisada é normalmente distribuída, a probabilidade de um qualquer ponto se encontrar no intervalo de controlo determinado atrás (de amplitude correspondente a 6σ) é de 99.73 %. São ainda definidas 3 zonas, correspondentes a desvios de $\pm 1\sigma$ (zona C), $\pm 2\sigma$ (zona B) e $\pm 3\sigma$ (zona A).

A implementação das cartas de controlo divide-se em duas fases, sendo a primeira correspondente a um controlo retrospectivo do processo de modo a verificar a sua estabilidade e a segunda à monitorização do mesmo.

De modo a construir uma carta de controlo, seguem-se usualmente as seguintes etapas:

1. seleção da característica de qualidade;
2. elaboração de um plano de amostragem;
3. seleção do tipo de carta adequado;
4. recolha das amostras;
5. cálculo da estatística a controlar para cada uma das amostras;
6. determinação dos valores de LSC, LC e LIC;
7. verificar a existência de causas especiais de variação;
8. eliminar os pontos que denotam as causas especiais de variação identificadas no ponto anterior;
9. determinar os novos valores de LSC, LC e LIC;
10. construir a carta de controlo.

Uma vez que as amostras são formadas por uma única observação individual ($N = 1$), e por vezes os procedimentos analíticos são destrutivos, os tipos de cartas escolhidos para utilização na Selenis são do tipo *observações individuais (carta X)* e *amplitudes móveis (carta MR)*.

Dado que recorrendo a observações individuais não é possível calcular uma estatística que dê indicações sobre a dispersão do processo, são usadas simultaneamente cartas de *amplitude móvel*, cujos pontos representam o módulo da distância entre duas observações consecutivas.

As limitações destas cartas prendem-se com uma menor sensibilidade à variação do que aquelas que utilizam a média das observações, bem como a necessidade de o processo a que são aplicadas estar controlado, visto que é através do ajuste de uma distribuição aos dados que se vão determinar os limites de controlo (*Individuals and Moving Range Charts. NCSS Statistical Software. Capítulo 245*).

A linha central da carta X é dada pela média dos m valores da variável e da carta MR pela média das $(m - 1)$ amplitudes móveis:

$$LC_{\text{carta X}} = \bar{X} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m X_i \quad (3.5)$$

$$LC_{\text{carta MR}} = \overline{MR} = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^{m-1} MR_i \quad (3.6)$$

e os respetivos limites de controlo são dados por:

$$LSC_{\text{carta } X} = \bar{X} + 3\sigma_X = \bar{X} + \frac{3\overline{MR}}{d_2} \quad (3.7)$$

$$LIC_{\text{carta } X} = \bar{X} - 3\sigma_X = \bar{X} - \frac{3\overline{MR}}{d_2} \quad (3.8)$$

$$LSC_{\text{carta } MR} = D_4\overline{MR} \quad (3.9)$$

$$LIC_{\text{carta } MR} = D_3\overline{MR} \quad (3.10)$$

onde \overline{MR}/d_2 pode ser utilizado para estimar σ nos processos em que este parâmetro não é conhecido. Os valores das constantes d_2, D_3, D_4 encontram-se tabelados e variam em função da dimensão do número de observações utilizado para calcular a amplitude móvel.

Após a construção da carta é verificada a presença de causas especiais de variação, através de padrões de comportamento nos pontos, também conhecidos como regras de Nelson (figura 3.7):

1. um qualquer ponto fora do intervalo de controlo;
2. nove pontos consecutivos na zona C ou para além desta, do mesmo lado da linha central;
3. seis pontos consecutivos com um comportamento monótono decrescente ou crescente;
4. catorze pontos consecutivos crescendo e decrescendo alternadamente;
5. dois de três pontos consecutivos na zona A ou para além desta do mesmo lado da linha central;
6. quatro de cinco pontos consecutivos na zona B ou para além desta do mesmo lado da linha central;
7. quinze pontos consecutivos na zona C;
8. oito pontos fora da zona C.

3.1.6 Métricas

O desempenho das políticas de melhoria contínua pode ser avaliado com recurso a diversas métricas disponíveis, permitindo assim determinar quais as áreas que devem ser objetivo de melhoria prioritária.

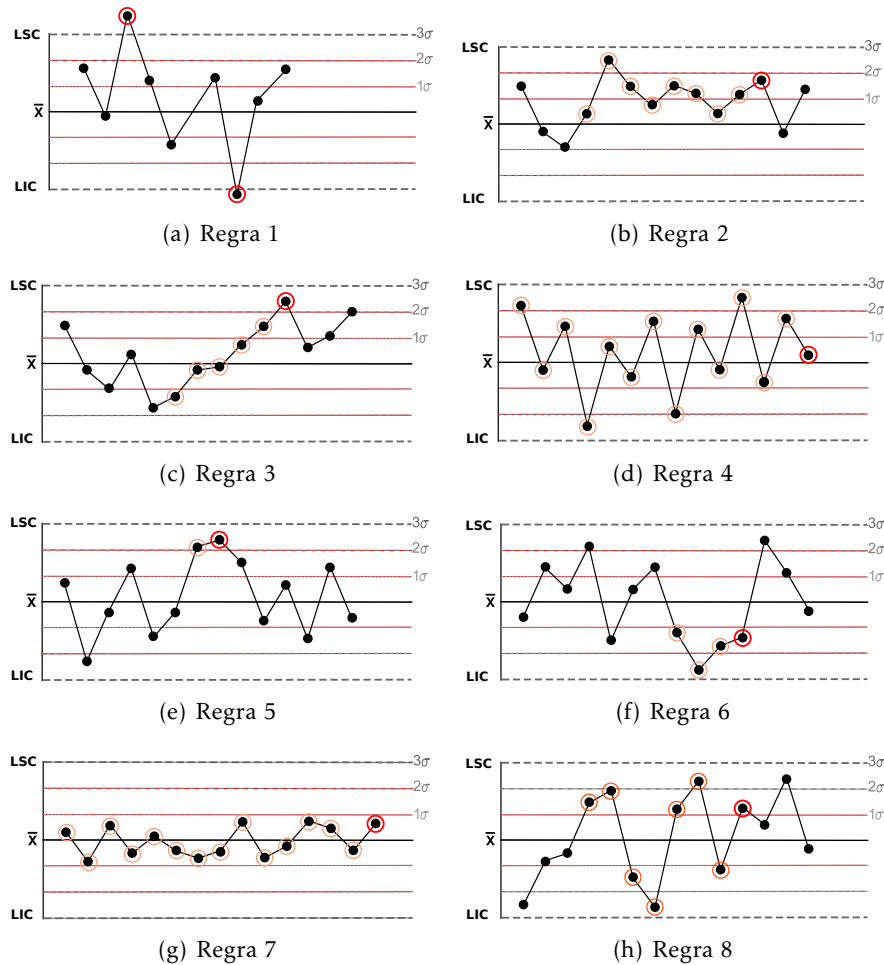


Figura 3.7: Regras de Nelson para deteção de causas especiais de variação. Adaptado de McGlinn (2015)

3.1.6.1 Índices de capacidade do processo

Considera-se que um processo é capaz de produzir de acordo com as especificações se é *estável* e virtualmente todos os valores dos parâmetros estão dentro dos limites de especificação técnica. Assim, antes de realizar qualquer análise à capacidade do mesmo, é fundamental determinar a estabilidade do processo com recurso às cartas de pré-controlo.

Esta métrica pode ser determinada mediante a análise de histogramas onde são assinalados os limites e o valor nominal – ou alvo – de especificação (figura 3.8), bem como a média dos valores observados. Caso exista um desvio da média face alvo (processo descentrado) e a variação seja considerável (um histograma largo em vez de estreito) diz-se que o processo não é capaz.

Assumindo uma distribuição normal e com uma amostra suficientemente grande (superior a 50 pontos), é também possível analisar numericamente a capacidade de um processo através dos índices de capacidade do processo:

$$Cp = \frac{LSE - LIE}{6\sigma} \quad (3.11)$$

$$Cpk = \min\left(\frac{LSE - \mu}{3\sigma}, \frac{\mu - LIE}{3\sigma}\right) \quad (3.12)$$

e

$$Cpm = \frac{LSE - LIE}{6\sqrt{\sigma^2 + (\mu - alvo)^2}} \quad (3.13)$$

onde LIE, LSE, σ e μ são, respetivamente, o limite inferior de especificação, o limite superior de especificação, o desvio padrão e a média. Considera-se um processo capaz quando o valor do índice de capacidade é superior a 1.

Ao passo que o índice Cp apenas reflete o grau de variação do processo e por isso só é útil para descrever processos centrados (cuja média do parâmetro analisado seja coincidente com o alvo), os índices Cpk e Cpm refletem o quão afastada está a média do processo relativamente ao alvo. Assim, dois processos como os ilustrados nas figuras 3.8(a) e 3.8(b) apresentarão o mesmo Cp uma vez que possuem o mesmo desvio padrão e se encontram dentro dos limites de especificação apesar de terem comportamentos distintos. A aplicação destes últimos é então vantajosa pois permite conhecer mais informação sobre o processo e tomar medidas corretivas no sentido de centrar o processo.

No caso particular da figura 3.8(a), ou seja, um processo que siga uma distribuição normal e esteja centrado, a utilização dos três índices atrás descritos é equivalente.

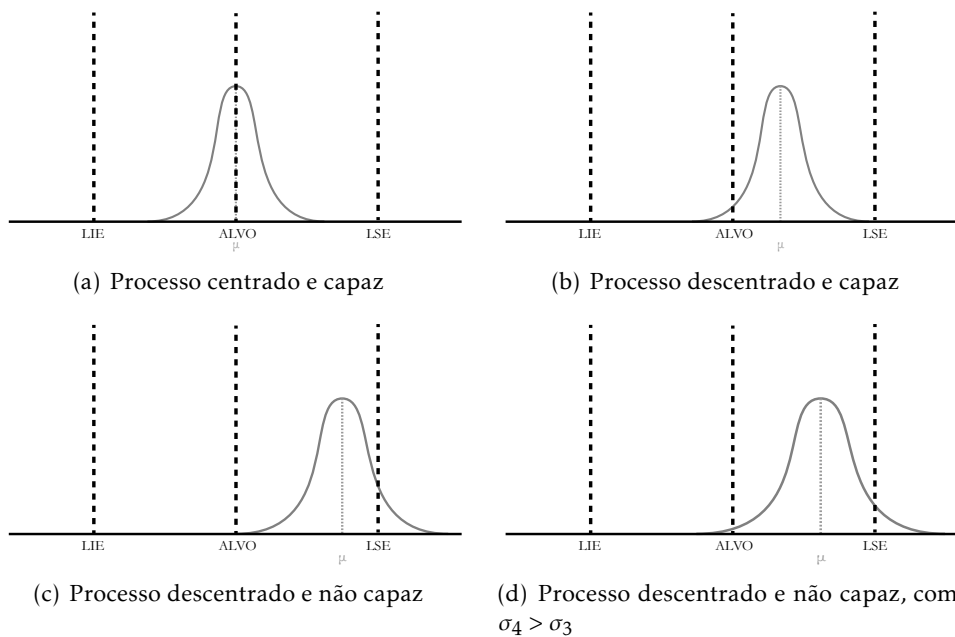


Figura 3.8: Diversos tipos de comportamento do processo no que respeita à distribuição das características do produto

3.1.6.2 Defeitos por milhão de oportunidades – DPMO

Através da computação do DPMO (equação abaixo) é possível analisar a quantidade de defeitos que surgem no produto. O conceito de *oportunidade* pode ser entendido como uma *categoria de defeitos*, sendo enumeradas as diversas oportunidades onde possam ocorrer problemas.

$$DPMO = \frac{\text{número de defeitos observados}}{\text{número de oportunidades} \times \text{total produzido}} \times 1000000 \quad (3.14)$$

Como se pode dar o caso de nem todos os defeitos terem a mesma relevância é necessário ajustar o peso que cada defeito possui de acordo com a finalidade do produto.

O nível sigma do processo pode ser derivado do DPMO através de tabelas disponíveis na literatura sobre controlo estatístico de processo (Park, 2003) ou através de aplicações informáticas.

3.1.6.3 Eficiência Global do Equipamento (*Overall Equipment Effectiveness – OEE*)

Esta métrica do desempenho do processo, apresentada pela primeira vez por Seiichi Nakajima em 1982, tem em conta parâmetros como o tempo potencial de produção, o tempo de produção efetiva, a fração da capacidade utilizada e ainda a qualidade dos produtos (figura 3.9), ponderando-os nas categorias de *disponibilidade*, *desempenho* e *qualidade*. Uma vez que é realizada a segmentação da forma atrás descrita, a OEE, quando bem calculada, é particularmente útil para determinar a área onde se concentram as maiores perdas.

O seu cálculo inicia-se pela determinação do *tempo total*, que, utilizando uma base de cálculo de um ano, são 365×24 horas. Este valor pode ser ajustado para qualquer período sobre o qual se pretenda calcular a OEE (por exemplo 30×24 horas para um mês de 30 dias).

Seguidamente é necessário contabilizar o *tempo não planeado* (ou *not scheduled*), ou seja, aquele em que está prevista a ausência de atividade na fábrica conduzindo, por exemplo, à supressão de um turno por dia (devido a excesso de capacidade). Subtraindo este valor ao tempo total obtém-se o *tempo total de operações*.

À quantidade de tempo obtida subtrai-se, então, o *tempo removido do planeamento* (ou *unscheduled*), que é aquele em que o equipamento é colocado fora de serviço num período em que deveria estar a produzir devido a fatores externos, como flutuações pontuais na procura que conduzem à paragem do mesmo por falta de encomendas – caso sejam realizadas ações de manutenção preventiva e limpezas neste período devem ser contabilizadas – greves, epidemias, boicote, bloqueio das vias de transporte, falta de matéria-prima com origem em fatores que não o mau planeamento ou ensaios industriais (I&D). O tempo então disponível é o *tempo potencial de produção*.

Calculando a razão entre o *tempo efetivo de produção* (a soma de todo o tempo em que o equipamento esteve em operação) e o tempo potencial de produção, obtém-se a parcela

da *DISPONIBILIDADE*, que reflete as perdas de tempo originadas por avaria, mudança de produção ou compassos de espera.

$$DISPONIBILIDADE = \frac{\text{tempo efetivo de produção}}{\text{tempo potencial de produção}} \quad (3.15)$$

A próxima parcela da OEE, *DESEMPENHO*, reflete as perdas de velocidade devido a paragens de menor dimensão e operação do equipamento a uma velocidade inferior àquela para a qual foi concebido. É calculada pela razão entre a *produção efetiva* e a *produção teórica*, podendo para o efeito ser utilizada a expressão 3.16.

$$DESEMPENHO = \frac{\text{tempo ideal de ciclo} \times \text{total de peças}}{\text{tempo total de operação}} \quad (3.16)$$

Uma vez que os equipamentos em causa produzem diversos tipos de material com tempos de ciclo distintos, é necessário ponderar os mesmos de modo a obter uma previsão correta da produção ideal esperada, expandindo-se o numerador da equação anterior como apresentado na expressão 3.17.

$$\text{tempo ideal de ciclo} \times \text{total de peças} = \sum (\text{tempo ideal de ciclo 1} \times \text{total de peças 1} + \text{tempo ideal de ciclo 2} \times \text{total de peças 2} + \dots) \quad (3.17)$$

A escolha de um valor adequado de tempo ideal de ciclo é extremamente importante para a obtenção de resultados sensatos nesta parcela, devendo ser utilizada a capacidade nominal (de projeto) do equipamento, caso esteja disponível, ou a maior capacidade alguma vez observada caso não existam informações acerca da capacidade nominal. Ao tomar como válidos valores demasiado elevados para este parâmetro face aos valores efetivos, o índice de desempenho será superior a 100 % e terá pouca utilidade prática, devendo ser reajustado à realidade do processo.

A terceira e última parcela a calcular diz respeito à *QUALIDADE* do material produzido no equipamento e é calculada através da razão entre a quantidade de produto dentro das especificações e a totalidade do material produzido (expressão 3.18).

$$QUALIDADE = \frac{\sum \text{produto OK}}{\sum \text{total produto}} \quad (3.18)$$

É então possível calcular a Eficiência Global do Equipamento, OEE, através da expressão 3.19.

$$OEE = DISPONIBILIDADE \times DESEMPENHO \times QUALIDADE \quad (3.19)$$

3.2 Ciclo PDCA

Este método iterativo foi concebido por Walter Shewhart em 1939 e desenvolvido e popularizado por Edwards Deming na década de 1950, consistindo em quatro fases:

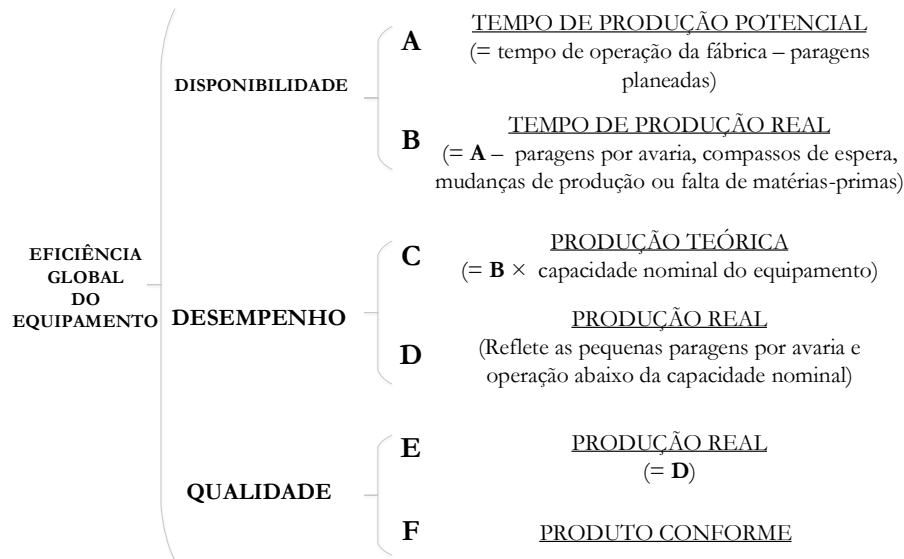


Figura 3.9: Parâmetros considerados na métrica de eficiência global do equipamento, OEE. Adaptado de *OEE Foundation - Profound Knowledge about OEE* (2016)

1. *planear* as ações a realizar que permitam atingir objetivos dentro do prazo previsto, que foi estabelecido e anotado em diagramas de Gantt;
2. *executar* as ações determinadas na fase anterior, recolhendo informações para utilizar nas fases seguintes;
3. *monitorizar*, medir e analisar os resultados de forma a assegurar os objetivos planeados, reportando-os sob a forma de gráficos e relatórios;
4. *atuar* para garantir que os resultados obtidos se tornem efetivos concretizando os objetivos definidos, reiniciando o ciclo de modo a manter a política de melhoria contínua.

3.3 Metodologia DMAIC

Esta técnica de projeto, característica fundamental das abordagens seis-sigma, é inspirada no ciclo PDCA e consiste em cinco fases: **definir** o sistema e obter informação sobre os requisitos que se pretendem atingir bem como os objetivos do projeto, **medir** os parâmetros de processo críticos para a qualidade do produto e verificar a capacidade de medição, seguindo-se uma **análise** dos mesmos de modo a investigar relações de causa-efeito e a toma de ações para **melhorar** o processo, implementando as modificações propostas. Segue-se então uma fase de **controlo** do processo de modo a garantir que as modificações impostas mantêm as variáveis críticas dentro de limites aceitáveis para obter ganhos a longo prazo (Hahn et al., 2000).

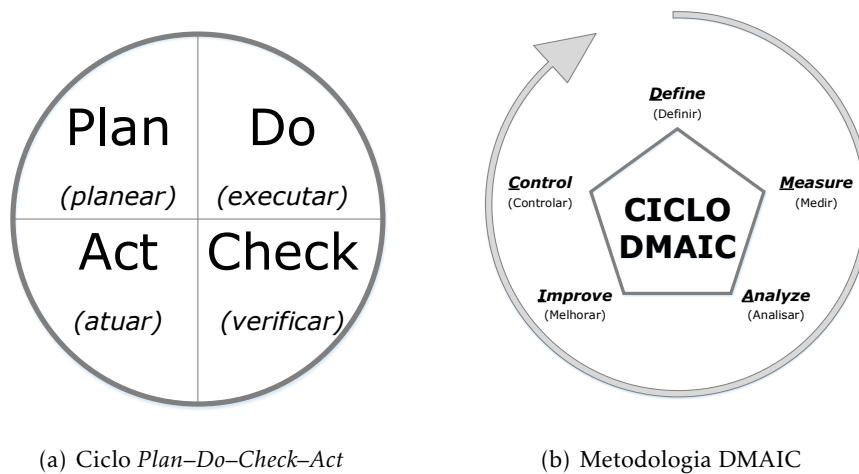


Figura 3.10: Metodologias PDCA e DMAIC

3.4 A gestão pela qualidade total

A gestão pela qualidade total, ou TQM (do Inglês *Total Quality Management*) combina técnicas desenvolvidas por W. Edwards Deming, Joseph Juran, Philip B. Crosby e Kaoru Ishikawa, e assenta em princípios como a *cultura pela qualidade* incutida nos trabalhadores, para que estes melhorem a cada dia o seu desempenho nas tarefas que realizam, a definição de uma *estratégia de qualidade*, com planos e objetivos que levem a uma melhoria sustentável da qualidade, a realização de *decisões fundamentadas em factos*, uma *reação rápida* aos problemas que surjam e o *foco nas necessidades do cliente* (Webber e Wallace, 2007), tendo por isso os seus alicerces nas metodologias atrás referidas.

Os principais passos de uma gestão pela qualidade total são os seguintes:

- identificação de um problema;
- breve explicação do problema;
- elaborar um diagrama do processo, assinalando os passos principais do processo;
- assinalar no diagrama os problemas que foram identificados, bem como os passos limitantes do processo;
- investigar as potenciais causas dos problemas, com recurso a *diagramas de Ishikawa*, de modo a observar todas as perspetivas possíveis;
- recolha de dados acerca dos defeitos mais comuns ou dispendiosos, através de *diagramas de Pareto*;
- analisar os dados históricos do desempenho do processo de modo a indicar o número de defeitos ocorridos;

- após identificar as causas do problema, aplicar novamente diagramas de Ishikawa, desta vez bastante mais específicos, de modo a excluir potenciais fontes de variação que estejam a originar a anomalia;
- aplicar *cartas de controlo* para determinar o nível de variação originado pela causa provável;
- eliminar a fonte de variação ou retificá-la;
- regressar ao primeiro passo, abordando a próxima anomalia mais relevante identificada.

No entanto, esta abordagem requer um consumo elevado de tempo no processo de otimização, podendo surgir resistência à mudança de atitudes e métodos por parte dos funcionários, devido à ineficácia de comunicação por parte dos organismos de gestão, conduzindo à quebra de produtividade (Park, 2003).

3.4.1 Os diversos níveis do sistema TQM

Através da extensão da implementação das metodologias TQM, é possível classificar o controlo de qualidade nos seguintes níveis:

- *Nível 0* são passados produtos defeituosos ao cliente, originando reclamações e necessidade de aumento da mão-de-obra com todos os custos extra que estão associados;
- *Nível 1* não são passados defeitos ao cliente, sendo os produtos finais (ou uma amostra da população) inspecionados e os não-conformes rejeitados, aplicando a metodologia PDCA;
- *Nível 2* constitui um avanço relativamente ao nível 1, na medida em que existe uma análise retrospectiva dos resultados com vista à melhoria do processo, recorrendo à utilização de cartas de controlo e resolução estruturada de problemas;
- *Nível 3* consiste na divisão do processo em operações unitárias e realização de inspeções em diversos pontos de modo a localizar as fontes de variação do processo e tomar medidas corretivas, utilizando todas as ferramentas atrás e aplicação de metodologias seis-sigma;
- *Nível 4* manutenção do processo otimizado, através da monitorização constante das fontes de variação.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

Neste capítulo apresenta-se a aplicação de algumas ferramentas seis-sigma segundo uma metodologia DMAIC de modo a identificar as principais fontes de problemas do processo e procurar métodos para os resolver.

4.1 Definir

Foram analisados dados provenientes das linhas de produção de polímero amorfo em fase fundida. Nos passos seguintes não foi considerada uma das linhas de produção, uma vez que esta se encontra parada e não é possível realizar uma análise representativa do estado atual da mesma.

4.2 Medir

Os dados referentes às cargas produzidas (como tempos de reação, IV, cor, presença de defeitos, peso e teor de CEG, DEG e NPG) são armazenados numa base de dados interna que conjuga os resultados das análises realizadas nos laboratórios da unidade de Polímero e de Controlo de Qualidade.

As folhas com os parâmetros de produção são guardadas em formato físico e eletrónico e os dados do sistema de supervisão (sala de controlo) são armazenados apenas em formato eletrónico.

4.2.1 Parâmetros analisados

Em laboratório são realizadas análises a amostras provenientes do polímero produzido e em parque com vista à deteção de características que possam levar à não-conformidade do produto, como:

- *tamanho do grão* — este pode ser analisado de dois modos distintos: através da medição do peso de 20 grãos de polímero (dá indicações sobre as dimensões das *pellets*) ou da peneiração de uma amostra, medindo a quantidade de polímero que fica retida nas malhas do peneiro – os grãos que são retidos na malha superior são classificados como *grossos*, causados por sinterização dos grãos de polímero, irregularidades no ajuste dos cortadores durante a extrusão ou contaminações com selos de extrusão e os grãos que passam na malha inferior são designados por *finos*, que para além de poderem ter origem em anomalias no cortador tal como os últimos são originados pelo desgaste por atrito;



(a) Grossos devido a mau corte



(b) Contaminação por selo de extrusão

Figura 4.1: Grossos

- *specks* — partículas escuras incorporadas nos grãos de polímero que podem ter origem em produtos carbonizados devido à presença de oxigénio no sistema ou em materiais vedantes degradados, bem como aglomerados de aditivos que não solubilizaram devidamente. Estas são detetadas mediante a realização de placas de polímero;



Figura 4.2: Grão com *speck*

- *infundidos* — indicam a contaminação com polímero cujas propriedades térmicas são distintas, resultante de uma limpeza deficiente dos equipamentos após mudança de produção. Dado que os contaminantes possuem temperaturas de fusão superiores ao produto em questão, surgem grãos inteiros incorporados nas placas de polímero fundido. Estes podem apresentar-se transparentes ou opacos consoante o grau de cristalização que contaminante tenha atingido;

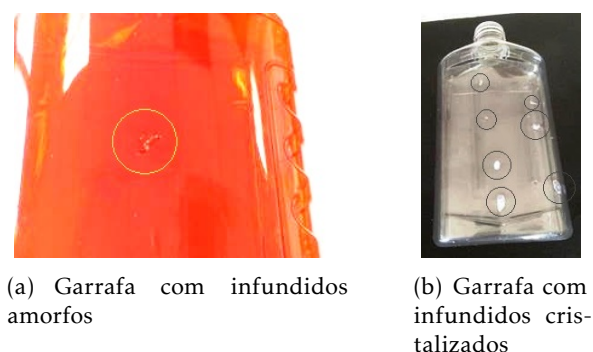


Figura 4.3: Infundidos

- *haze* — fenómeno de degradação das propriedades óticas do polímero, que adquire um aspeto turvo devido à refração da luz em impurezas, como TA em excesso ou precipitação de catalisador;

Figura 4.4: placas sem (2) e com *haze* (3)

- *humidade* — a sua presença no polímero é indicador de uma secagem ou proteção deficiente do produto, podendo provocar formação de géis ou hidrólise do material a elevadas temperaturas. A medição do teor em água pode ser realizada por titulação com reagente Karl Fischer ou por perda de massa, estando estes métodos descritos nas normas ASTM 6869-03 e ASTM 6980-04 respetivamente;
- *fluorescência* — a medição da fluorescência sob luz UV é utilizada para detetar a presença de compostos resultantes da degradação hidrolítica do polímero, surgindo aquando de uma má limpeza dos selos de extrusão;
- *viscosidade intrínseca* — devido à sua influência nas propriedades mecânicas do material, este parâmetro – indicador do grau de polimerização atingido (tamanho das cadeias moleculares) – é medido no laboratório de controlo de qualidade de acordo com a norma ISO 1628-5;
- *quantidade de co-monomero* — nos casos em que é adicionado, a sua quantidade influencia as propriedades mecânicas e térmicas do polímero;

- *teor de CEG/DEG/NPG* — tem influência na reatividade da pasta e por conseguinte na cinética e capacidade de reticulação do polímero, modificando as suas propriedades. A concentração de grupos terminais COOH em (meq/kg) é determinada através da dissolução do polímero numa mistura de fenol e clorofórmio e posterior titulação com uma solução alcoólica de KOH. Já a quantidade de DEG e NPG presente (em percentagem mássica) é determinada através da despolimerização de uma amostra de PET e posterior análise da mesma em cromatografia gasosa.
- *temperaturas de transição vítrea, fusão e cristalização* — estas propriedades térmicas variam consoante a composição, grau de polimerização ou cristalinidade do material e são determinadas por calorimetria de varrimento diferencial (DSC) segundo a norma ASTM D3418;
- *cor fora dos parâmetros* — deve-se frequentemente a uma correção deficiente da cor, sendo que esta deve ser realizada tendo em consideração a natureza do catalisador utilizado, uma vez que existem compostos com maior tendência para provocar a degradação da cor do material (secção 2.3) segundo os mecanismos apresentados na secção 2.2. As extrusões prolongadas e a pouca homogeneidade criada no armazenamento – gerando tonalidades distintas na mesma amostra ou saco – são também responsáveis por não-conformidades associadas à cor.

A descrição quantitativa da cor é realizada mediante a utilização de um espaço de cor contínuo designado por CIELAB 1976 (figura 4.5). Este foi concebido de modo a criar uniformidade percetual das cores, recorrendo a sensores com resposta à luz semelhante à do olho humano, distinguindo-se assim de espaços de cor como o RGB – utilizado em monitores informáticos – ou o CMYK, espaço utilizado em impressão e cuja capacidade de reprodução das cores, tal como no espaço anterior, é dependente do dispositivo e da qualidade dos pigmentos utilizados.

Deve-se a possíveis reações de degradação do polímero com produção de grupos vinílicos e acetaldeído ou adição de quantidades inadequadas de corante. São ainda procuradas tonalidades na amostra de polímero, indicador de uma má mistura dos grãos ou de extrusões mais prolongadas.

Na Selenis os valores triestímulo são medidos de acordo com a norma ASTM D6290, sendo de seguida computadas as coordenadas do espaço CIELAB através das funções descritas na norma ASTM E308.

Este cálculo é realizado automaticamente tendo como referência o iluminante padrão D65 e um observador padrão 10° sendo utilizados dois equipamentos distintos no complexo fabril: *HunterLab MiniScan XE Plus*, no laboratório da Produção – com óticas d/8° – e *Konica Minolta CM-3500d*, no laboratório de controlo de qualidade, com óticas d/8° para a refletância (análise de cor em grãos de polímero) e d/0° para a transmitância (análise de cor em filme de polímero). As condições de funcionamento destes dispositivos são avaliadas anualmente por uma entidade externa, que

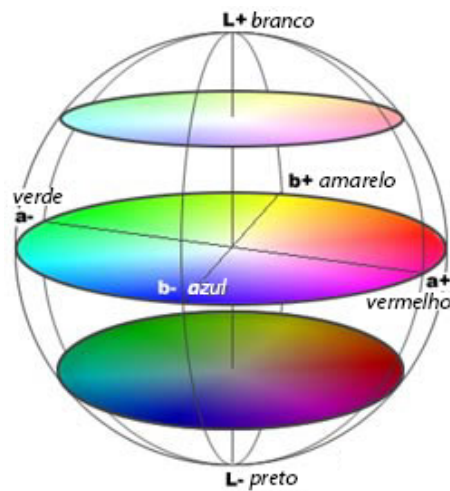


Figura 4.5: Referencial de cores CIELAB

realiza testes com diversas placas calibradas e regista os valores lidos de modo a identificar potenciais anomalias nos mesmos.

Internamente, os colorímetros são sujeitos a calibrações de rotina de acordo com as recomendações do seu fabricante (uma vez por turno), consistindo este procedimento na leitura de uma placa preta e outra branca, definindo assim o eixo central das coordenadas CIELAB. Caso a tolerância dos valores lidos relativamente aos valores nominais da placa seja ultrapassada é necessário repetir a calibração. De modo a garantir a correção dos padrões, estes devem ser armazenados ao abrigo da luz e protegidos de sujidade e riscos.



(a) HunterLab Miniscan XE Plus



(b) Konica Minolta CM-3500d

Figura 4.6: Colorímetros utilizados

4.3 Analisar

A informação da base de dados da empresa foi exportada em formato CSV (*comma separated values*) e de seguida importados para um sistema de gestão de bases de dados MySQL (versão 5.6.26) de modo a facilitar o tratamento dos resultados com recurso a comandos escritos em SQL (*structured query language*).

Após a importação dos resultados foram realizadas as consultas presentes na listagem 4.1 , com vista a filtrar os dados para trabalho.

O tratamento de dados foi realizado de acordo com as seguintes considerações:

- foram descartados os primeiros ensaios presentes na base de dados uma vez que estes são principalmente testes de inserção no sistema, com datas bastante anteriores à de implementação da nova base de dados;
- para a validação dos parâmetros de cor foram considerados os resultados do laboratório de controlo de qualidade no caso do produto final e do laboratório do polímero no caso de produtos intermédios. Uma vez que o método de determinação de cor utilizado neste último laboratório tem associada uma maior incerteza nos resultados deve ser tomada mais atenção aos mesmos junto dos limites de especificação dada a potencial desgradação, através do algoritmo utilizado, de uma carga cujos parâmetros estejam dentro do intervalo de especificação real. Apesar disto, no presente trabalho foram tidos em conta apenas os resultados obtidos no laboratório do polímero para a classificação do polímero intermédio (o maior número de pontos existente permite uma melhor interpretação da informação).

Listagem 4.1: Consultas para remover entradas descartadas da análise

```
1  -- eliminar as cargas decorrentes de ensaios industriais
2  delete from dbamorfo where upper(obs) like upper("exper%");
3
4  -- foram eliminadas as cargas referentes a uma campanha de Genius 72 LD e
   de STRAIGHT 045 A
5  delete from dbamorfo where upper(Material) like upper("Genius 72 LD");
6  delete from dbamorfo where upper(Material) like upper("ST%045%A");
7
8  -- por vezes existem na base de dados varias entradas correspondentes a
   mesma carga. Estas devem ser removidas, dado que correspondem a
   analises com o objetivo de acompanhar a progressao das reacoes.
9  delete from dbamorfo where upper(obs) like upper("in_cio");
10 delete from dbamorfo where upper(obs) like upper("meio");
11 delete from dbamorfo where upper(obs) like upper("fim");
12
13 -- situacao analoga a anterior, dependendo do operador a inserir a
   entrada, ou inseria no campo da observacao ou no campo da referencia
   da carga.
14 delete from dbamorfo where char_length(Referencia)>6;
15
16 -- as cargas produzidas pela linha 5 nao foram contabilizadas para esta
   analise, dado que maioritariamente apenas decorreram testes nesta
   linha apos a implementacao do novo sistema de base de dados.
17 delete from dbamorfo where Linha_nr=5;
18
```

```

19 | -- as primeiras cargas introduzidas na base de dados foram descartadas
    | devido a existirem varios ensaios de insercao ou modificacao de
    | entradas no sistema.
20 | delete from dbamorfo where Referencia is null;
21 | delete from dbamorfo where Data<'2015-03-07 00:00:00';
22 |
23 | -- os dados foram importados com os valores de IV 1000x maiores
24 | update dbamorfo set IV=IV/1000;
25 |
26 | -- os dados foram importados com as cores 100x maiores
27 | update dbamorfo set L_Pol=L_pol/100, A_Pol=A_pol/100, B_Pol=B_pol/100;
28 | update dbamorfo set L_CQ=L_CQ/100, A_CQ=A_CQ/100, B_CQ=B_CQ/100;

```

De seguida procedeu-se à análise dos dados existentes, comparando-os com os limites de especificação e assinalando as cargas não-conformes, bem como os parâmetros que não estão dentro dos intervalos de especificação. Para este procedimento foi utilizado o código SQL presente no apêndice B.1.

4.3.1 Identificação da produção de cargas não-conformes

Com o objetivo de identificar quais os locais com maior incidência de produção de PNC, foi realizada a contagem do número total de cargas produzidas, agrupando as mesmas em três categorias: produto conforme, PNC segregado e PNC que não foi segregado (não-conforme pass, produto que apesar de estar fora dos limites de especificação “oficiais” está dentro dos limites considerados aceitáveis por um determinado cliente), tendo sido obtidos os resultados apresentados na tabela 4.1.

A dimensão da amostra foi de 8536 cargas, com datas compreendidas entre 1 de março de 2015 e 1 de fevereiro de 2016, correspondendo a 75.4 % de cargas de produto acabado e 24.6 % de cargas de produto intermédio.

Foi possível concluir dos dados obtidos que o produto não-conforme segregado corresponde a 4.8 % wt do total da produção, sendo a incidência global de produto não-conforme de 24.8 % wt.

A produção foi então separada por linha, contabilizadas as cargas não-conformes e calculados os índices de PNC (tabela 4.2).

Desta análise foi possível concluir que a maioria dos defeitos surge nas linhas 6 e 7, dado que foram aquelas cujos índices de produção de PNC se revelaram mais elevados, apresentando as restantes linhas índices inferiores ou aproximados a 5 %.

É possível observar uma discrepância considerável entre os índices de PNC calculados através do algoritmo construído e a percentagem de segregação efetiva de PNC. Esta deve-se não só a limites de especificação internos mais apertados que as especificações dos clientes, mas também devido à melhoria substancial de propriedades (como a cor) quando o polímero é sujeito a cristalização e SSP, estando o polímero final dentro das especificações.

Tabela 4.1: Classificação da produção analisada em *conforme* e *não conforme* (*fora de especificação interna*). Dados obtidos por consulta à base de dados através do código da listagem B.3

Tipo de produto	Número de cargas	Peso kg
POLÍMERO AMORFO (INTERMÉDIO)		
conforme	720	1 965 185
não-conforme segregado	159	417 536
não-conforme pass	1221	3 292 333
TOTAL	2100	5 675 054
POLÍMERO AMORFO (FINAL)		
conforme	6008	10 430 966
não-conforme segregado	156	372 446
não-conforme pass	271	535 244
TOTAL	6436	11 338 656
ACUMULADO		
conforme	6729	12 396 151
não-conforme segregado	315	789 982
não-conforme pass	1492	3 827 577
TOTAL	8536	17 013 710

4.3.2 Identificação das não-conformidades mais comuns

O passo de análise seguinte consistiu na elaboração de diagramas de Pareto para cada linha de modo a identificar os tipos de PNC mais comuns (figura 4.7).

Nas linhas afetas à produção de produto acabado os defeitos mais comuns prendem-se com cores fora de especificação no laboratório de controlo de qualidade, com especial incidência em tons amarelados, acompanhados de tamanho irregular. Estes estão associados principalmente à transição entre produtos distintos, uma vez que os parâmetros de processo devem ser ajustados de acordo com a produção anterior e à inércia nos equipamentos (devido à presença de lastro, por exemplo) que faz com que as propriedades de uma carga se reflitam ligeiramente nas cargas seguintes.

Já as linhas afetas à produção de polímero base apresentam um número consideravelmente superior de não-conformidades, principalmente cores fora de especificação no laboratório do polímero. Este fenómeno prende-se com limites de controlo desajustados e um procedimento de medição pouco fiável, visto que cada operador realiza o procedimento de maneira ligeiramente diferente.

Tabela 4.2: Separação das cargas fora de especificação interna por produto e por linha. Dados obtidos por consulta à base de dados através do código das listagens B.4, B.5 e B.6

Material	PNC Linha 1	PNC Linha 2	PNC Linha 3	PNC Linha 4	PNC Linha 6	PNC Linha 7
A	0	0	0	0	0	0
B	0	0	11	0	102	86
C	0	0	0	0	0	3
D	8	15	20	28	0	0
E	5	5	6	9	0	0
F	1	1	1	1	0	0
G	27	27	19	51	0	0
H	0	0	0	0	0	7
I	0	0	0	0	0	28
J	0	0	0	0	5	14
K	0	0	5	0	108	226
L	0	0	8	0	22	249
M	0	0	33	0	77	398
N	0	0	0	0	0	0
O	0	0	0	0	0	48
P	0	0	0	0	0	4
Q	0	0	0	0	0	150
TOTAL de PNC	41	48	103	89	314	1213
TOTAL C. SEGREGADAS	7	7	13	6	52	230
TOTAL CARGAS	1186	1551	1791	1618	396	1994
% de segregação (segregadas/total cargas)	0.6 %	0.5 %	0.7 %	0.3 %	13.1 %	11.5 %
Índice de PNC (PNC total/total cargas)	3.5 %	3.1 %	5.8 %	5.5 %	79.3 %	60.8 %

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

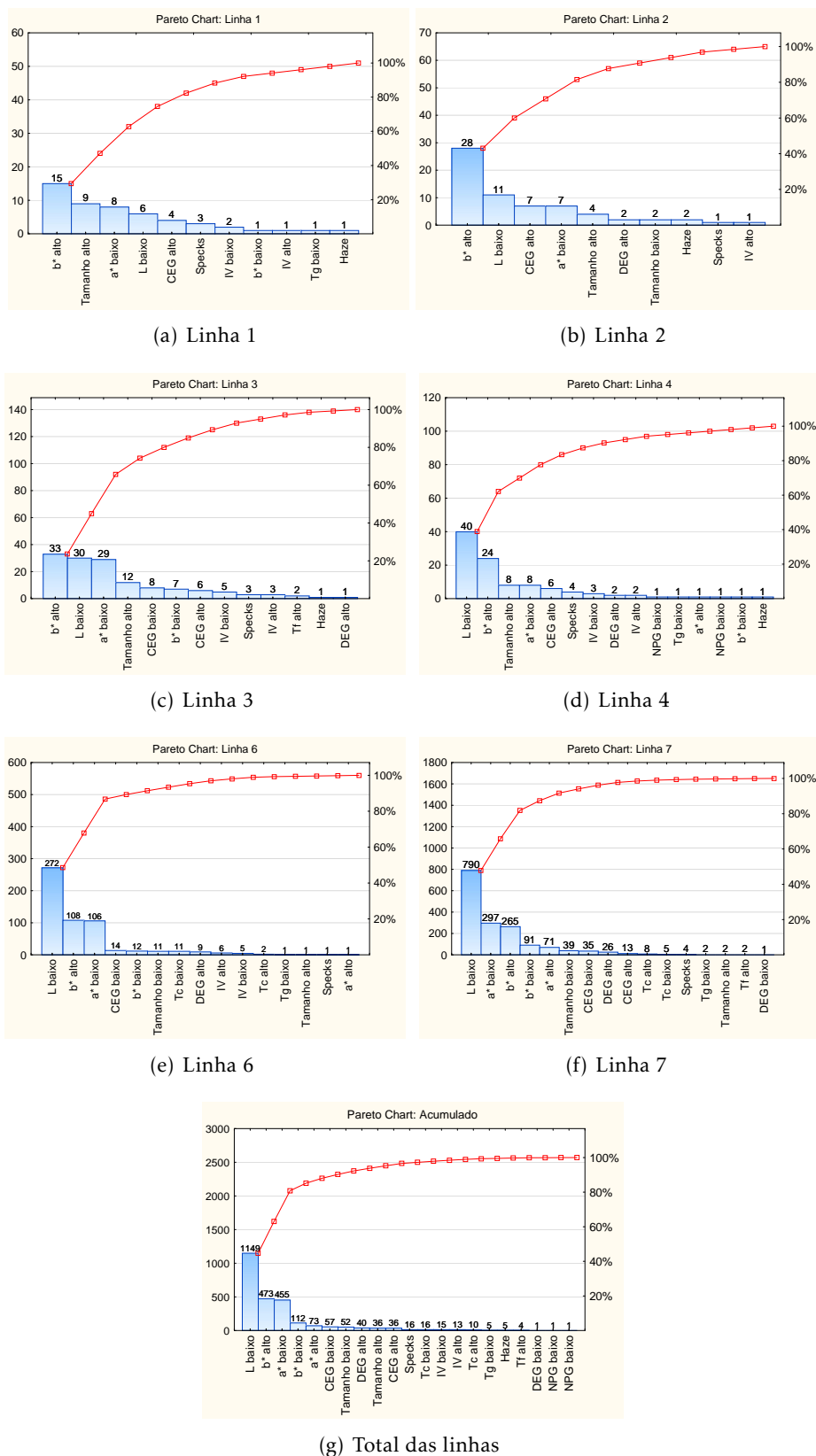


Figura 4.7: Diagramas de Pareto com os defeitos identificados em cada linha no total da produção. Dados obtidos por consulta à base de dados através do código da listagem B.8

4.3.3 Elaboração do diagrama de espinha de peixe

Através da esquematização dos conhecimentos teóricos sobre o processo e reuniões de *brainstorming* com a equipa, foi possível elaborar um diagrama de espinha de peixe com as causas gerais que podem originar não-conformidades no produto, agrupando as mesmas em seis categorias: Matérias-primas, Operadores, Condições de Processo, Equipamentos e Outros (figura 4.8). Foram ainda elaborados diagramas mais específicos com os fatores associados às condições de processo, representado nas figuras 4.9 a 4.12.

Da análise das causas gerais foram apontados diversos fatores que podem comprometer a qualidade do produto final, como a manutenção deficiente ou ainda a idade do equipamento, cujo tempo de operação ultrapassa em certos casos os 30 anos sem atualizações tecnológicas relevantes.

As condições processuais que podem causar os defeitos que surgem com maior peso nos diagramas de Pareto são o grau de esterificação atingido, a temperatura e tempo de polimerização, extrusão deficiente, más condições de pressão/vácuo ou quantidades desajustadas de aditivos/catalisadores.

Através da consulta do histórico de produção da linha 6 (a mais problemática), foi possível constatar que os tempos médios de processamento do polímero B permanecem sensivelmente constantes e sofrem um aumento para os polímeros K e M (tabela 4.3).

Tabela 4.3: Variação nos tempos de processo médios na linha 6.

Material	Variação
B	(+1.6%)
K	(+12.2%)
M	(+7.1%)

Foram também identificadas como fontes de variação relevantes a quantidade de corante adicionado e a percentagem de glicol “sujo” na receita dado que este, recuperado no passo de polimerização sem purificação a jusante, pode conter catalisador, di-etilenoglicol (DEG) ou água, que irão alterar as razões molares dos reagentes e influenciar as cinéticas reacionais, bem como as propriedades do produto.

4.3.4 Aplicação de cartas de pré-controlo

Foram aplicadas cartas de pré-controlo a cada produto e linha (podem ser consultadas no apêndice C), sendo possível observar nas mesmas que:

- a produção não se encontra estável, uma vez que é possível identificar distribuições centradas em torno de valores diferentes para o mesmo parâmetro (figura C.6, página 119);

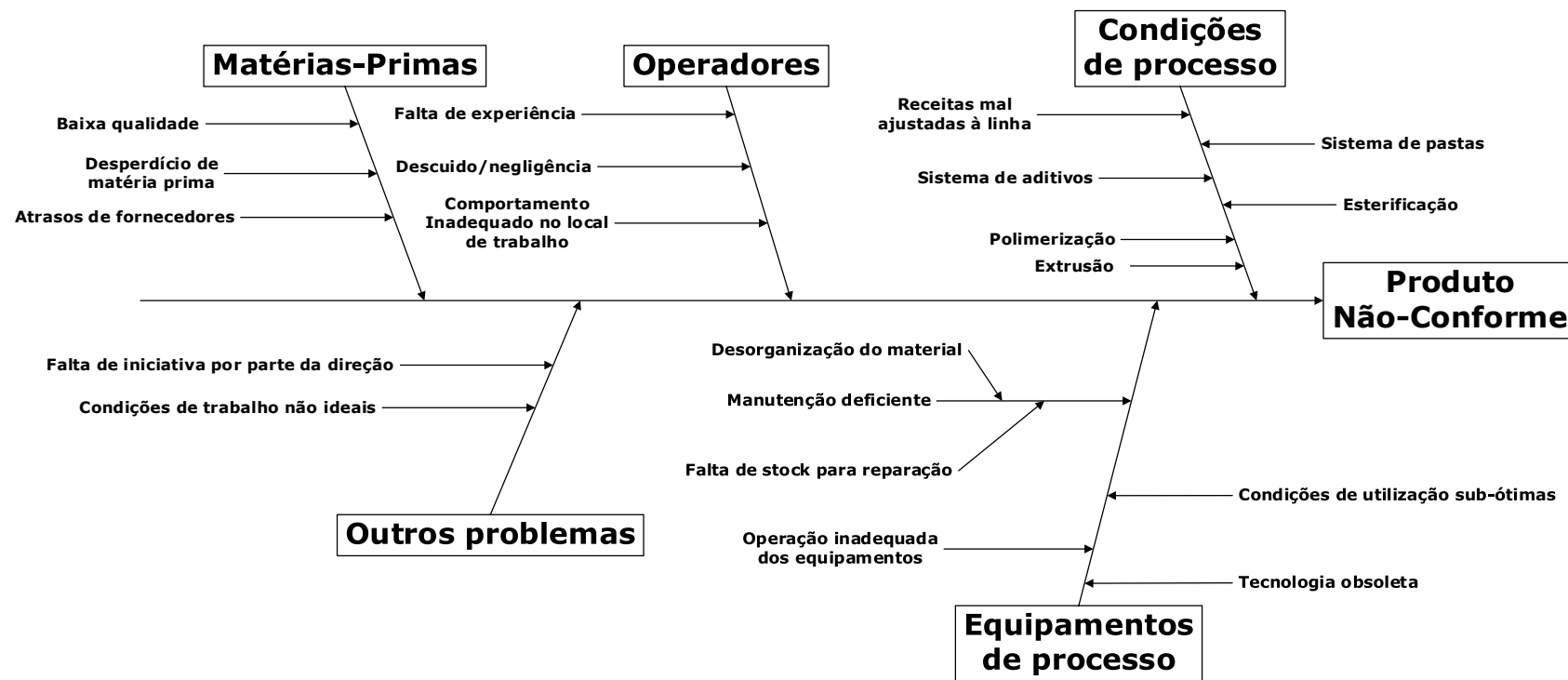


Figura 4.8: Diagrama de espinha de peixe com as causas gerais de PNC

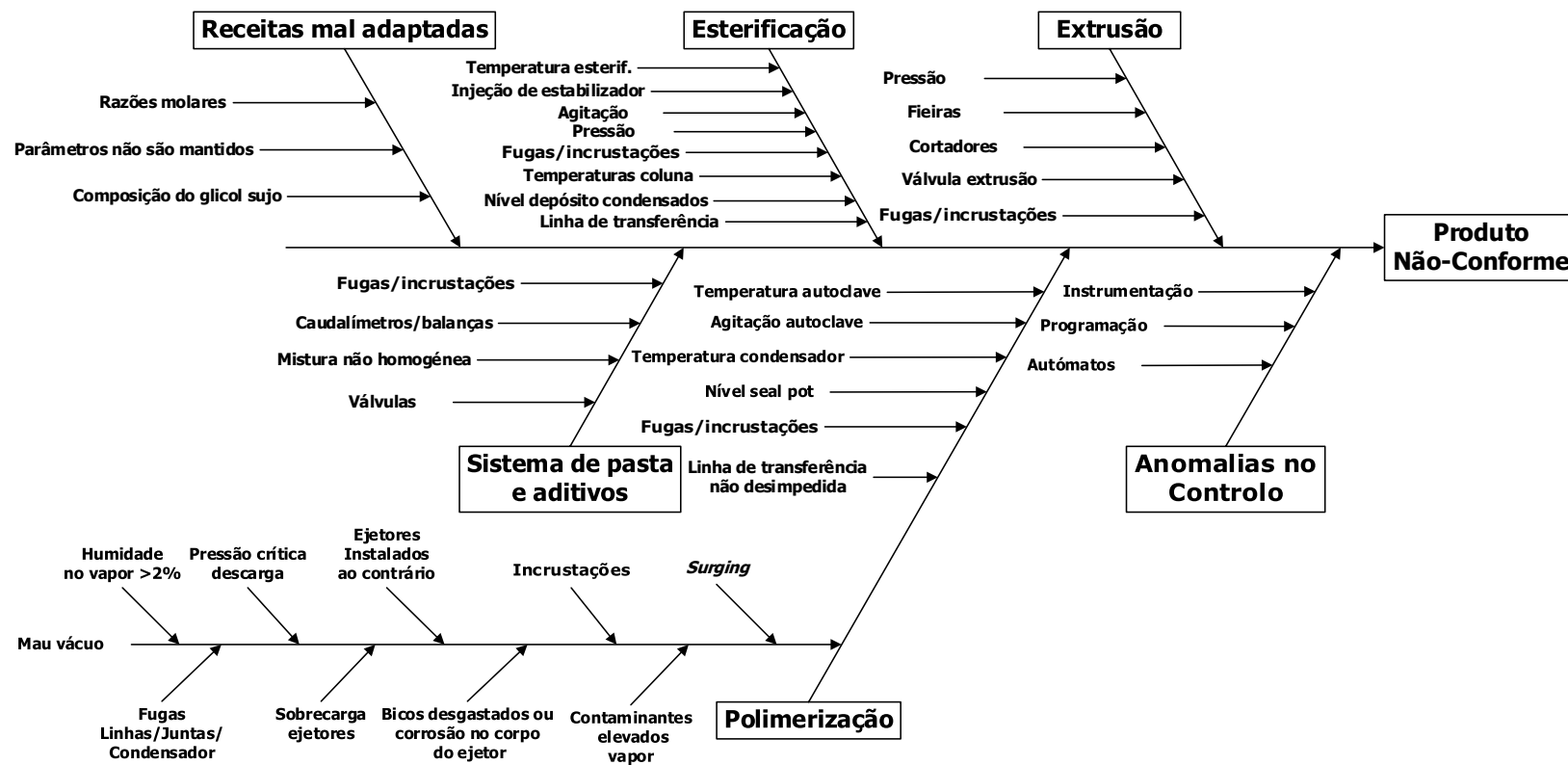


Figura 4.9: Diagrama de espinha de peixe com as causas PNC associadas ao processo

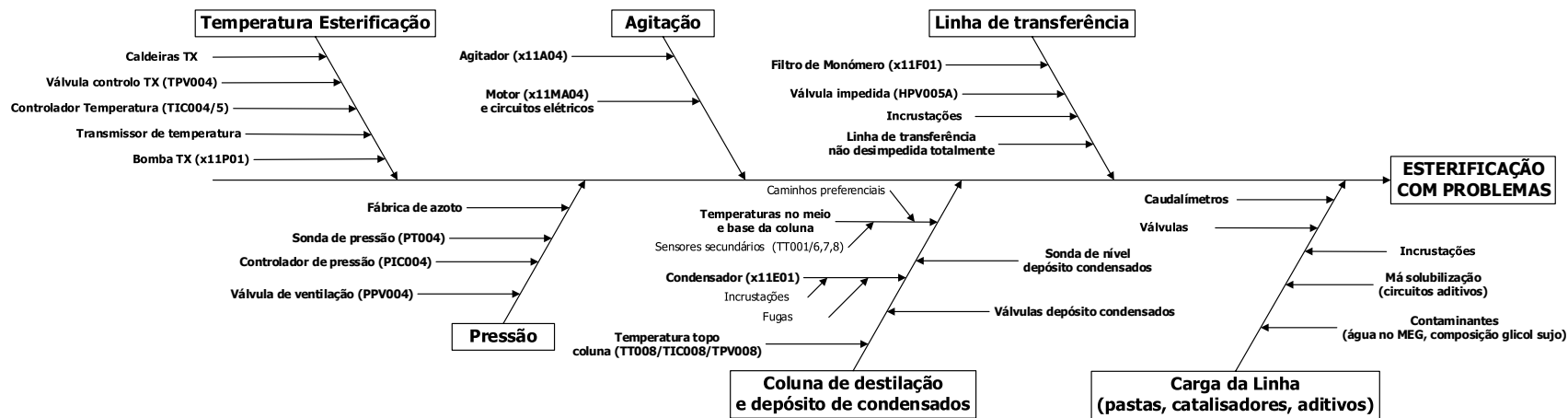


Figura 4.10: Diagrama de espinha de peixe com as causas PNC associadas à esterificação

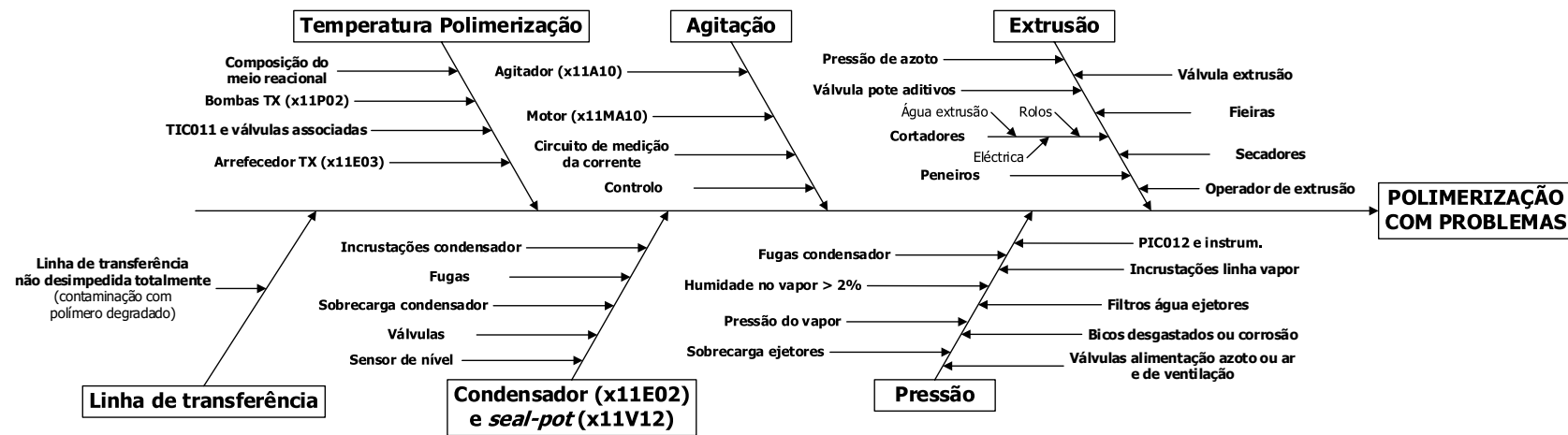


Figura 4.11: Diagrama de espinha de peixe com as causas PNC associadas à polimerização

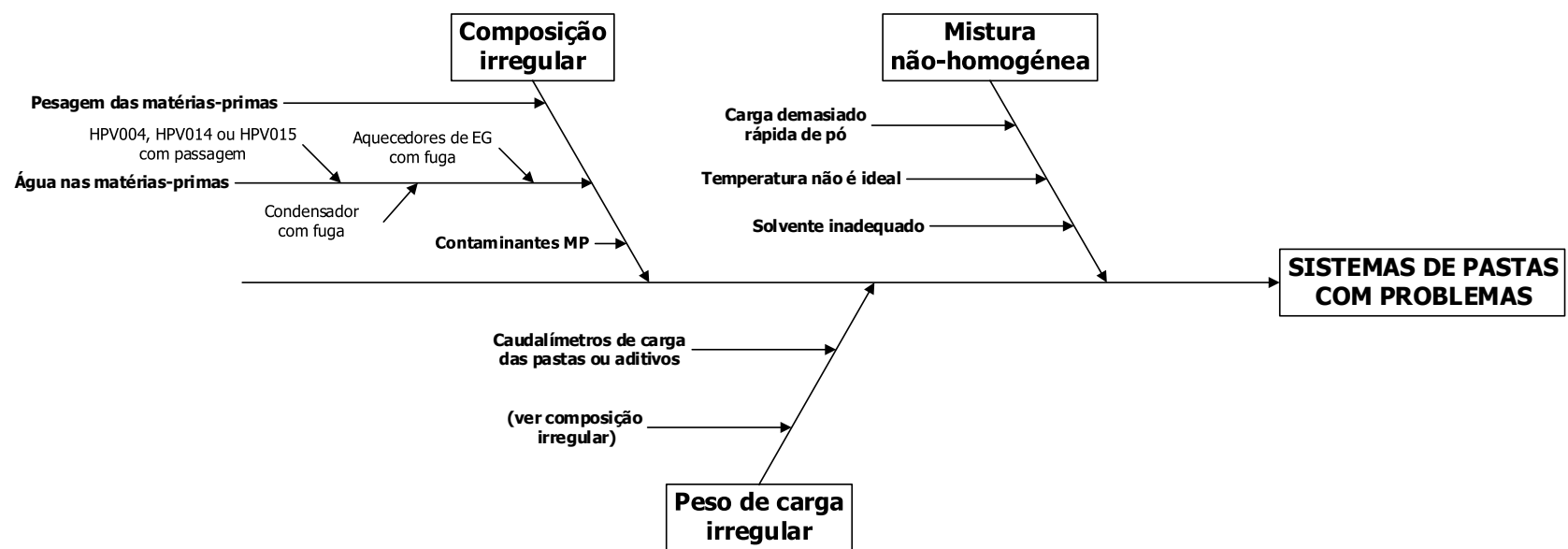


Figura 4.12: Diagrama de espinha de peixe com as causas PNC associadas ao sistema de pastas

- ao longo da produção os valores dos parâmetros de cor sofrem oscilações, apresentando tendências distintas ao longo do tempo no sentido ascendente ou descendente;
- tal como no caso acima, o teor em CEG, DEG e NPG sofre flutuações, mas mantém-se, na sua maioria, dentro dos limites de especificação. Estes teores irão influenciar as propriedades térmicas do polímero (temperaturas de transição vítrea, fusão e cristalização), limitando assim a usabilidade do mesmo;
- a viscosidade atingida pelas cargas apresenta-se bastante estável, variando em torno do valor alvo e geralmente dentro dos limites de especificação;
- os tempos de processo apresentam oscilações quer dentro quer entre campanhas, apresentando por vezes mudanças abruptas (figura C.7, página 120);
- os pesos das linhas 1 e 2 apresentam-se bastante estáveis, os da linha 3 estão ligeiramente mais dispersos e verifica-se nos mesmos uma ligeira tendência crescente, os da linha 4 encontram-se bastante dispersos e os das linhas 6 e 7 estão bastante estáveis, sendo as variações em degrau correspondentes aos pesos considerados pelas diversas receitas;
- verifica-se, ainda, uma discrepância algo considerável entre os valores de cor obtidos pelos laboratórios no caso da produção de B na linha 6 (figura C.18, página 131), no entanto esta discrepância não é evidente nos dados obtidos em outras linhas.

As flutuações constatadas nos tempos reacionais podem ser causadas por fatores como a modificação de condições de reação – temperatura ou pressão –, quantidade real de catalisador – este é acumulado ao longo do circuito –, quantidade de água na pasta – é necessário destilar mais água na esterificação – ou razão molar MEG/TA – quando é reduzida, a reatividade observada é inferior.

A instabilidade nos pesos pode ter origem em erros nas células de medição de peso da tremonha de descarga do polímero ou ainda na preparação das matérias-primas (caudalímetros mássicos de entrada de glicol para o depósito da pasta, sistema de medição de TA para a pasta, doseamento de aditivos ou caudalímetros de carga dos esterificadores), podendo estas falhas conduzir à alteração das razões molares dos reagentes e, por conseguinte, aumentar a entropia e dificultar a produção de polímero dentro das especificações, como excesso de ácido tereftálico na pasta, que não só conduz ao aumento de peso – uma vez que este não reage nem é removido por destilação – mas também potencia a formação de *haze*.

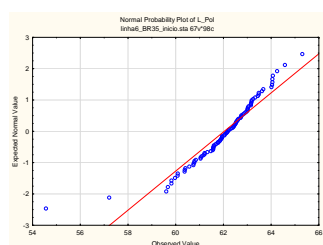
Não foi possível determinar quais as causas para o fenómeno observado nos resultados de cores da linha 6, principalmente devido à reduzida dimensão do conjunto de dados do laboratório da qualidade, no entanto é aconselhada uma revisão dos valores de controlo de modo a verificar se estes se encontram adequados.

Uma vez que as anomalias acima assinaladas não são as únicas que possam conduzir à instabilidade da produção e degradação das cores, torna-se necessário identificar as causas especiais de variação, pelo que nos passos seguintes serão construídas cartas de controlo e analisados os dados do sistema de supervisão.

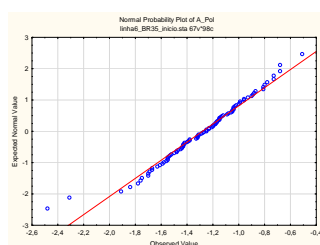
4.3.5 Verificação da normalidade dos dados

Os próximos passos de análise estruturadas de problemas incidirão principalmente sobre a linha 6, dado que esta foi identificada como a mais problemática das linhas de produção de polímero amorfo.

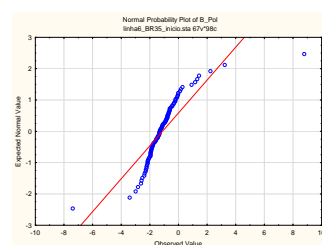
De modo a verificar se os dados seguem uma distribuição aproximadamente normal procedeu-se à representação gráfica dos mesmos e do seu valor esperado (figura 4.13)



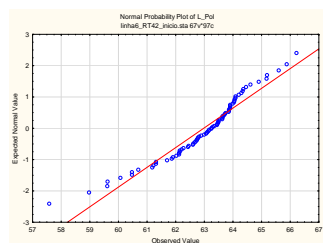
(a) Verificação da normalidade para o produto B (L^*)



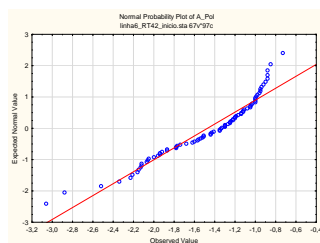
(b) Verificação da normalidade para o produto B (a^*)



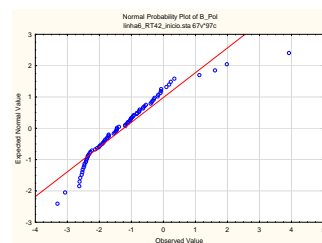
(c) Verificação da normalidade para o produto B (b^*)



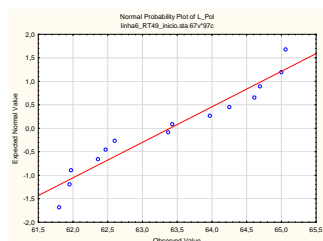
(d) Verificação da normalidade para o produto K (L^*)



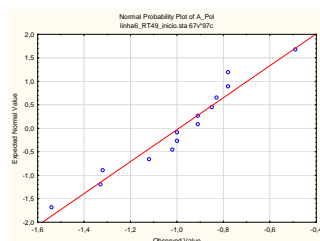
(e) Verificação da normalidade para o produto K (a^*)



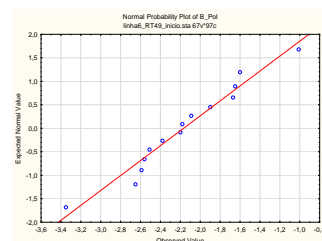
(f) Verificação da normalidade para o produto K (b^*)



(g) Verificação da normalidade para o produto M (L^*)



(h) Verificação da normalidade para o produto M (a^*)



(i) Verificação da normalidade para o produto M (b^*)

Figura 4.13: Gráficos para determinação da normalidade dos dados

Após eliminação dos *outliers* foram reconstruídos os gráficos de normalidade para B e K (figura 4.14), sendo possível concluir que os dados referentes à produção de B seguem um comportamento aproximadamente normal, aqueles referentes à produção de

K não verificam o princípio de normalidade no que respeita ao parâmetro a^* e os dados referentes a M seguem um comportamento aparentemente normal, apesar da amostra ser de dimensões inferiores ao desejado.

Apesar dos dados atrás referidos apresentarem um desvio à normalidade, este foi considerado aceitável para a finalidade que será dada às cartas de controlo devido ao elevado número de causas especiais associado a esta linha de produção.

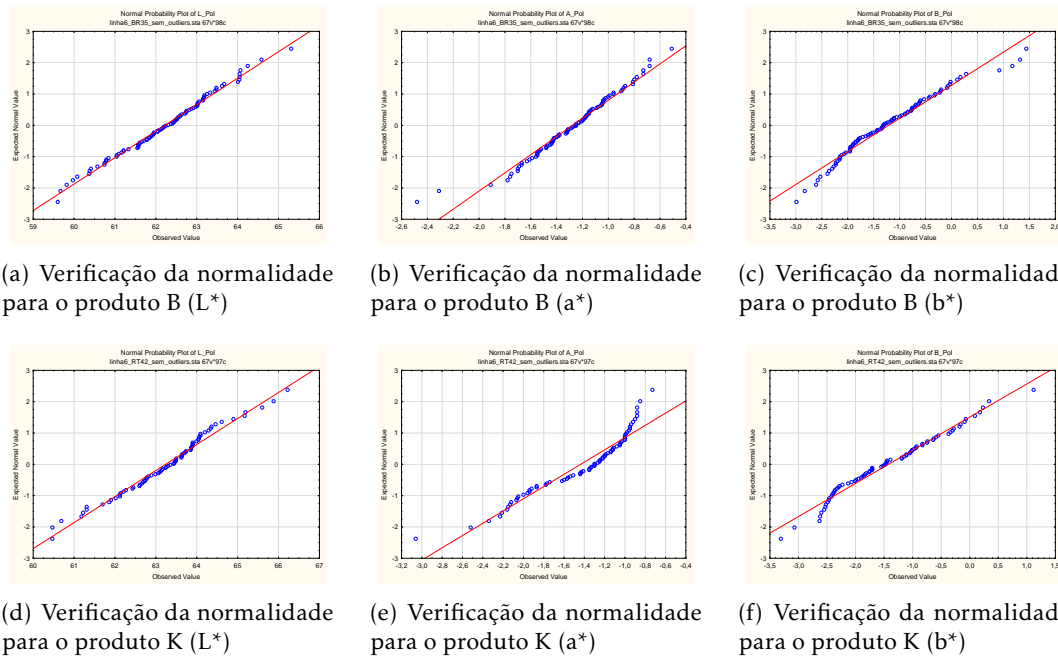


Figura 4.14: Gráficos para determinação da normalidade dos dados após remoção dos *outliers*

4.3.6 Aplicação de cartas de controlo às variáveis

Após a verificação da normalidade dos dados foram aplicadas cartas de controlo de observações individuais (X) e amplitude móvel (MR), tendo sido escolhidas estas cartas dado a amostragem ser realizada uma única vez em cada objeto analisado.

Este passo tem como objetivo a identificação das cargas onde ocorreram causas especiais de variação e caracterização das mesmas. Para tal são realizadas várias iterações, nas quais são assinaladas e eliminadas as cargas que apresentem causas especiais (violação das regras apresentadas anteriormente) até apenas estarem presentes as causas comuns de variação.

Como o processo não se encontra estável as iterações foram continuadas apenas até os pontos da carta X se encontrarem todos entre os limites $\pm 3\sigma$, não sendo contudo possível proceder a uma análise representativa no caso da produção de M devido à reduzida dimensão deste conjunto de dados.

As cartas finais estão apresentadas nas figuras 4.15 a 4.17, sendo possível observar nas mesmas que ainda são violadas regras que indicam que o processo se encontra fora de

controlo estatístico. Este facto deve-se principalmente à mudança frequente de produção que impede a estabilização do processo, fenómeno já identificado anteriormente.

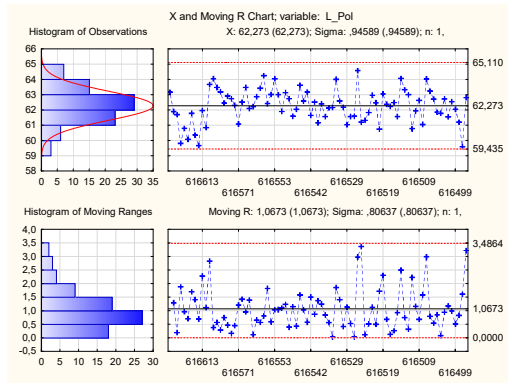
As causas especiais de variação identificadas neste passo são problemas de vácuo, oscilações acentuadas na temperatura da base da coluna do esterificador, problemas no equipamento de extrusão e corte ou falhas de energia na fábrica.

4.3.7 Análise dos dados do sistema de supervisão

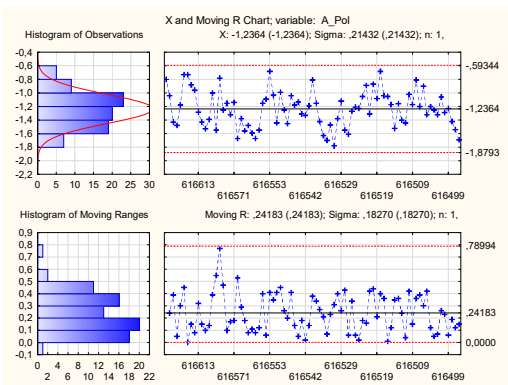
Para melhor entender as possíveis causas dos problemas observados foram consultados os gráficos disponibilizados no sistema de supervisão da sala de controlo da fábrica do polímero, sendo que neste sistema apenas estavam armazenados dados desde a segunda semana de setembro de 2015, uma vez que é necessário limpar de forma rotineira a memória do mesmo.

Comparando a informação processual das linhas 6 e 7 enquanto produzem o mesmo tipo de material, é possível observar, na figura 4.18 que a linha 6 apresenta uma temperatura de base de coluna de esterificação mais descontrolada.

Relativamente à fase de polimerização (figura 4.19), a curva de vácuo da linha 6 apresenta uma maior demora a atingir a pressão absoluta pretendida, dado que a bomba correspondente ao último andar de vácuo está fora de serviço e o condensador não tem capacidade suficiente para condensar a totalidade dos vapores produzidos.

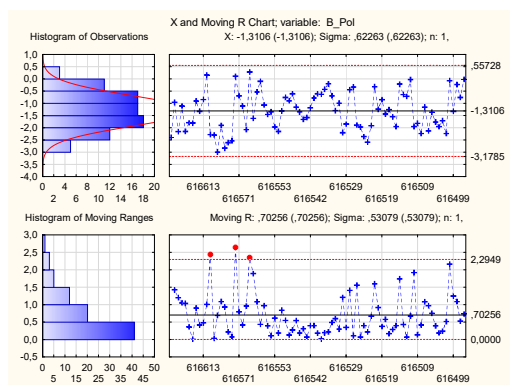
(a) Cartas de controlo para o parâmetro L^*

L_Pol ; Runs Tests (linha6_BR35_revisto3.sta)		
X Chart		
Center line: 62.272651 Sigma: 0.945885		
Zones A/B/C: 3,000/2,000/1,000 * Sigma	from sample	to sample
Tests for special causes (runs rules)		
9 samples on same side of center	2	10
6 samples in row in/decreasing	OK	OK
14 samples alternating up & down	OK	OK
2 of 3 samples in Zone A or beyond	4	6
4 of 5 samples in Zone B or beyond	7	9
15 samples in Zone C	4	8
8 samples beyond Zone C	OK	OK

(b) Regras violadas (L^*)(c) Cartas de controlo para o parâmetro a

A_Pol ; Runs Tests (linha6_BR35_revisto3.sta)		
X Chart		
Center line: -1.236386 Sigma: 0.214316		
Zones A/B/C: 3,000/2,000/1,000 * Sigma	from sample	to sample
Tests for special causes (runs rules)		
9 samples on same side of center	OK	OK
6 samples in row in/decreasing	OK	OK
14 samples alternating up & down	OK	OK
2 of 3 samples in Zone A or beyond	5	7
4 of 5 samples in Zone B or beyond	46	48
15 samples in Zone C	5	9
8 samples beyond Zone C	21	25
	44	48
15 samples in Zone C	OK	OK
8 samples beyond Zone C	OK	OK

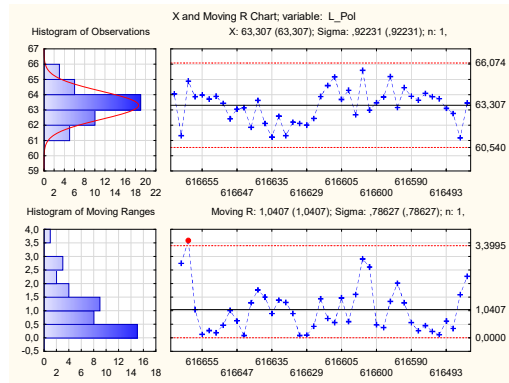
(d) Regras violadas (a)

(e) Cartas de controlo para o parâmetro b

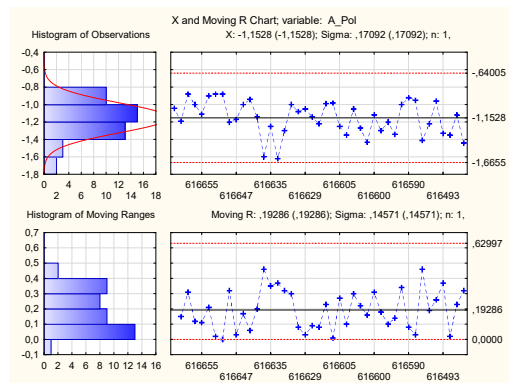
B_Pol ; Runs Tests (linha6_BR35_revisto3.sta)		
X Chart		
Center line: -1.310602 Sigma: 0.622628		
Zones A/B/C: 3,000/2,000/1,000 * Sigma	from sample	to sample
Tests for special causes (runs rules)		
9 samples on same side of center	40	48
6 samples in row in/decreasing	OK	OK
14 samples alternating up & down	OK	OK
2 of 3 samples in Zone A or beyond	14	16
4 of 5 samples in Zone B or beyond	12	16
15 samples in Zone C	41	45
8 samples beyond Zone C	OK	OK
	OK	OK

(f) Regras violadas (b)

Figura 4.15: Reconstrução final das cartas de controlo X e MR para os parâmetros de cor na produção de B e respetivas regras de Nelson violadas

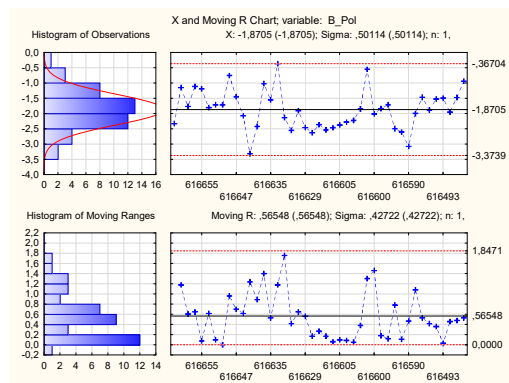
(a) Cartas de controle para o parâmetro L^*

L_Pol ; Runs Tests (linha6_RT42_revisto5.sta)		
X Chart		
Center line: 63,306744 Sigma: 0,922309		
Zones A/B/C: 3,000/2,000/1,000 * Sigma	from sample	to sample
Tests for special causes (runs rules)		
9 samples on same side of center	OK	OK
6 samples in row in/decreasing	OK	OK
14 samples alternating up & down	OK	OK
2 of 3 samples in Zone A or beyond	15	17
4 of 5 samples in Zone B or beyond	14	18
15 samples in Zone C	OK	OK
8 samples beyond Zone C	OK	OK

(b) Regras violadas (L^*)(c) Cartas de controle para o parâmetro a

A_Pol ; Runs Tests (linha6_RT42_revisto5.sta)		
X Chart		
Center line: -1,152791 Sigma: 0,170915		
Zones A/B/C: 3,000/2,000/1,000 * Sigma	from sample	to sample
Tests for special causes (runs rules)		
9 samples on same side of center	OK	OK
6 samples in row in/decreasing	OK	OK
14 samples alternating up & down	OK	OK
2 of 3 samples in Zone A or beyond	14	16
4 of 5 samples in Zone B or beyond	OK	OK
15 samples in Zone C	OK	OK
8 samples beyond Zone C	OK	OK

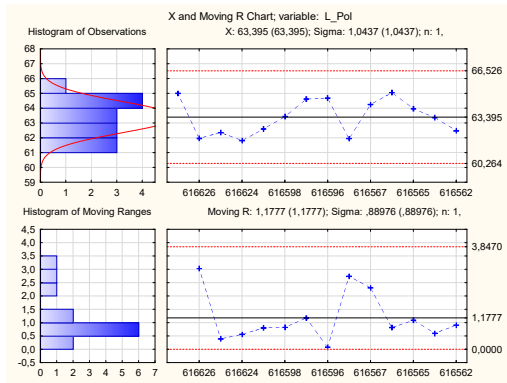
(d) Regras violadas (a)

(e) Cartas de controle para o parâmetro b

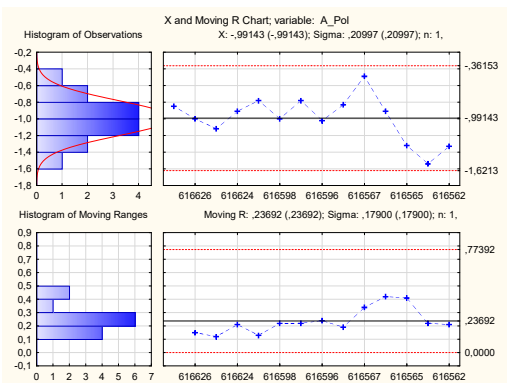
B_Pol ; Runs Tests (linha6_RT42_revisto5.sta)		
X Chart		
Center line: -1,870465 Sigma: 0,501140		
Zones A/B/C: 3,000/2,000/1,000 * Sigma	from sample	to sample
Tests for special causes (runs rules)		
9 samples on same side of center	2	10
6 samples in row in/decreasing	17	25
14 samples alternating up & down	24	29
2 of 3 samples in Zone A or beyond	OK	OK
4 of 5 samples in Zone B or beyond	20	24
15 samples in Zone C	OK	OK
8 samples beyond Zone C	OK	OK

(f) Regras violadas (b)

Figura 4.16: Reconstrução final das cartas de controle X e MR para os parâmetros de cor na produção de K e respectivas regras de Nelson violadas

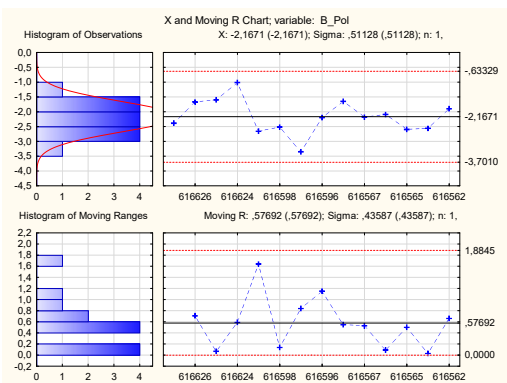
(a) Cartas de controlo para o parâmetro L^*

L_Pol ; Runs Tests (linha6_RT49_inicio.sta)		
X Chart		
Center line: 63.395000 Sigma: 1.043703		
	from sample	to sample
Zones A/B/C: 3,000/2,000/1,000 * Sigma		
Tests for special causes (runs rules)		
9 samples on same side of center	OK	OK
6 samples in row in/decreasing	OK	OK
14 samples alternating up & down	OK	OK
2 of 3 samples in Zone A or beyond	OK	OK
4 of 5 samples in Zone B or beyond	OK	OK
15 samples in Zone C	OK	OK
8 samples beyond Zone C	OK	OK

(b) Regras violadas (L^*)(c) Cartas de controlo para o parâmetro a

A_Pol ; Runs Tests (linha6_RT49_inicio.sta)		
X Chart		
Center line: -0.991429 Sigma: 0.209968		
	from sample	to sample
Zones A/B/C: 3,000/2,000/1,000 * Sigma		
Tests for special causes (runs rules)		
9 samples on same side of center	OK	OK
6 samples in row in/decreasing	OK	OK
14 samples alternating up & down	OK	OK
2 of 3 samples in Zone A or beyond	OK	OK
4 of 5 samples in Zone B or beyond	OK	OK
15 samples in Zone C	OK	OK
8 samples beyond Zone C	OK	OK

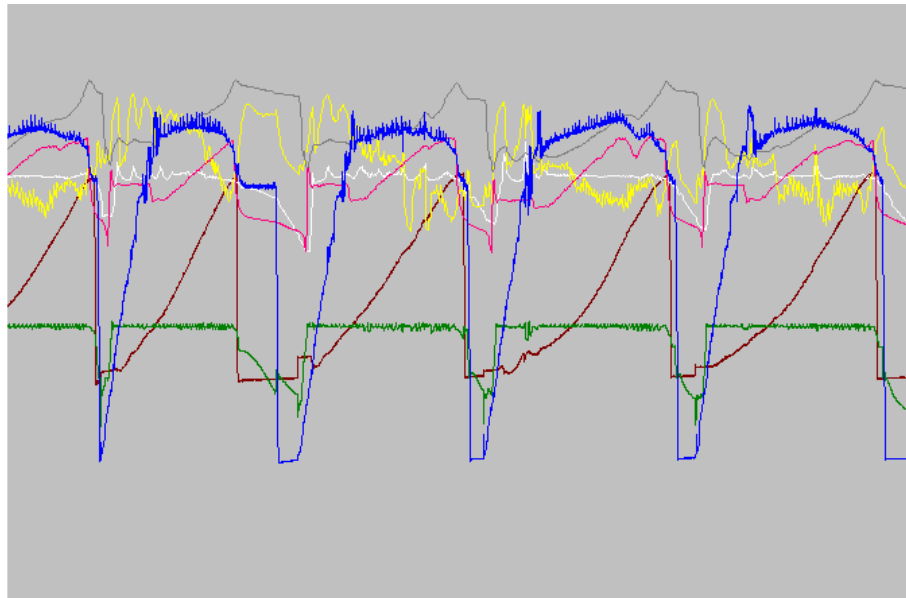
(d) Regras violadas (a)

(e) Cartas de controlo para o parâmetro b

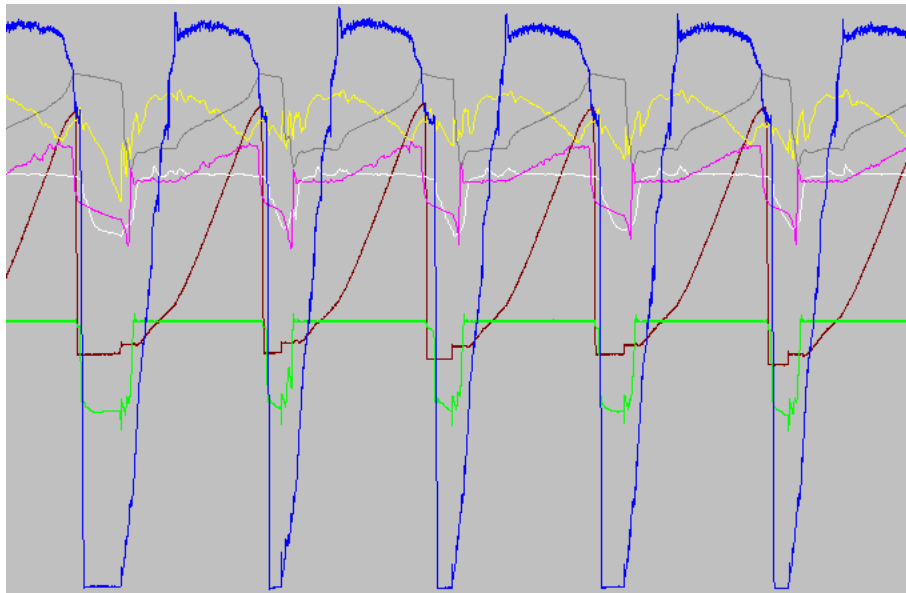
B_Pol ; Runs Tests (linha6_RT49_inicio.sta)		
X Chart		
Center line: -2.167143 Sigma: 0.511285		
	from sample	to sample
Zones A/B/C: 3,000/2,000/1,000 * Sigma		
Tests for special causes (runs rules)		
9 samples on same side of center	OK	OK
6 samples in row in/decreasing	OK	OK
14 samples alternating up & down	OK	OK
2 of 3 samples in Zone A or beyond	OK	OK
4 of 5 samples in Zone B or beyond	OK	OK
15 samples in Zone C	OK	OK
8 samples beyond Zone C	OK	OK

(f) Regras violadas (b)

Figura 4.17: Reconstrução final das cartas de controlo X e MR para os parâmetros de cor na produção de M e respetivas regras de Nelson violadas

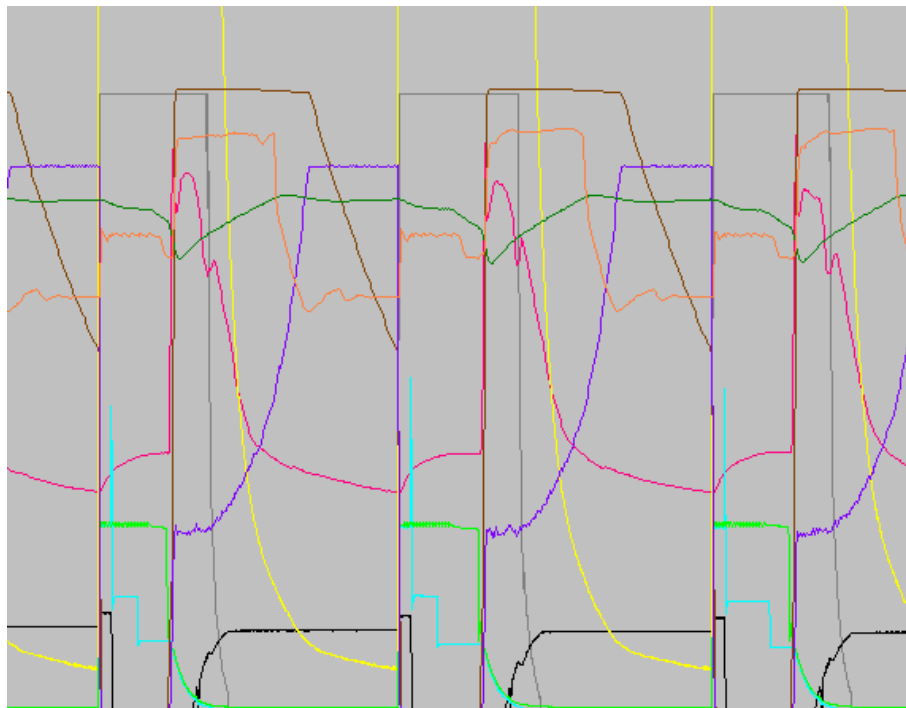


(a) Perfis do esterificador na linha 6

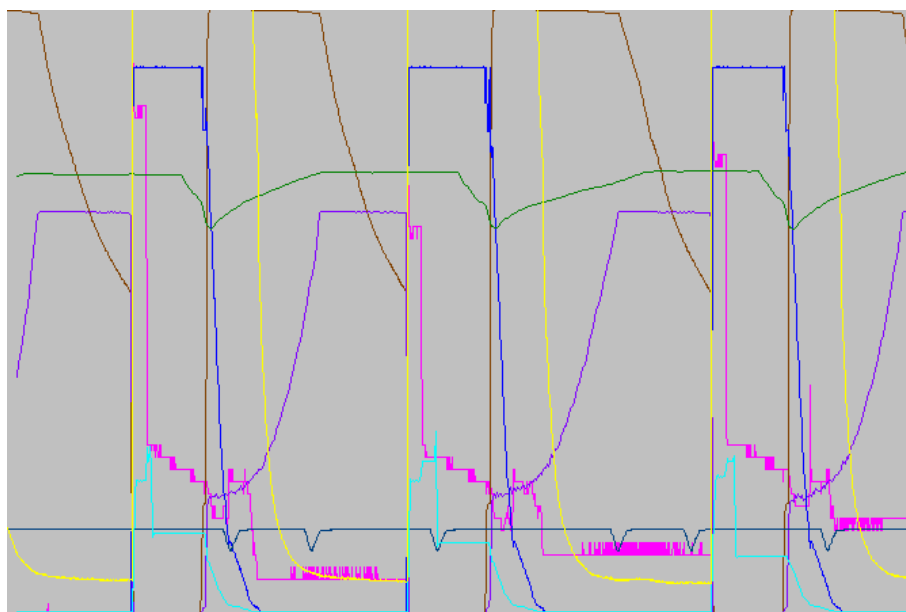


(b) Perfis do esterificador na linha 7

Figura 4.18: Perfis de condições no esterificador das linhas 6 e 7



(a) Perfis na linha 6



(b) Perfis na linha 7

Figura 4.19: Comparação entre os perfis de condições na autoclave das linhas 6 e 7

4.4 Propostas de melhoria (*Improve*)

Após identificados quais os aspetos que seria possível melhorar de modo a otimizar a produtividade do processo, foram propostas as medidas corretivas apresentadas de seguida.

4.4.1 Melhoria da organização da consulta à base de dados

Foram apresentadas alterações à interface de utilizador da base de dados com vista ao aumento da sua funcionalidade (figura D.1), permitindo um melhor aproveitamento dos recursos informáticos existentes:

- comparação automática dos valores introduzidos com os limites de especificação em vigor na data de produção, sinalização visual a laranja para os valores que estejam perto dos limites de especificação (dentro do intervalo de incerteza) e a vermelho daqueles que estejam fora dos mesmos;
- introdução de *checkboxes* para marcação das falhas ocorridas e referentes a cada carga de modo a permitir construção de diagramas de Pareto com as falhas mais comuns;
- uma caixa de seleção com o destino dado à pilha, de modo a permitir identificar o polímero desgraduado que tenha sido vendido nessa condição;
- criação de relatório com informação sobre a produção em cada linha e agrupada por produto, onde estão incluídas algumas das cartas de controlo e tabelas elaboradas no âmbito das secções 4.2 e 4.3.

Através destas modificações é possível uma análise e identificação de anomalias mais rápida, facilitando o tratamento dos dados, que até então seria realizado de forma manual.

Os códigos para construção do relatório e consulta de dados são semelhantes aos utilizados para as consultas realizadas nas secções anteriores deste trabalho, com as modificações inerentes à mudança de motor de base de dados, considerando que a Selenis utiliza um motor *Microsoft SQL Server* em vez de *MySQL*. Estas modificações foram realizadas com o apoio dos Serviços de Informática da empresa.

4.4.2 Melhoria do procedimento de análise de cor

4.4.2.1 Correlação entre os valores obtidos nos dois equipamentos

O procedimento utilizado atualmente para medir a cor das amostras consiste na média de duas leituras de uma toma de amostra que é colocada no porta-amostras. No entanto, dado que os valores detetados pelo aparelho são influenciados pela maneira como os grãos de polímero se encontram empacotados no porta-amostras foi proposta a modificação do método de medição, alterando o procedimento de modo a cumprir as diretrizes da norma ASTM D6290:

1. realiza-se uma toma da amostra com o copo medidor e enche-se o porta-amostras,
2. realiza-se a leitura,
3. despeja-se a toma novamente para o recipiente da amostra,
4. agita-se o recipiente da amostra pelo menos duas vezes,
5. repetem-se os passos 1-4 até se terem realizado as três leituras, das quais se calcula a média.

Os valores obtidos por este método contabilizam a incerteza associada ao empacotamento dos grãos, garantindo ainda a independência dos resultados, uma vez que o porta-amostras do aparelho leva uma toma de entre 5 % a 20 % da amostra recolhida.

Seguindo o procedimento acima indicado, mediram-se 14 amostras obtidas no arquivo e cujo teor de humidade foi considerado estável, dado que estão armazenadas há tempo suficiente para ser atingido o equilíbrio entre os grãos de polímero e o ar dentro do saco. Os valores experimentais e cálculos auxiliares das incertezas estão apresentados no apêndice E.

Comparando os resultados do método antigo com os obtidos pelo método proposto (tabelas 4.4 e 4.5), é observada uma aproximação entre os valores de L^* obtidos pelos dois equipamentos, mantendo-se os parâmetros a^* e b^* sensivelmente com a mesma distância em módulo (tabela 4.6). Observa-se ainda nesta tabela que o desvio padrão das leituras diminuiu comparativamente aos valores obtidos pelo método antigo.

Tabela 4.4: Valores de cor médios obtidos com o método antigo

	Laboratório Produção			Laboratório CQ		
	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*
A	65.80	-0.85	-0.58	70.18	-0.90	-0.69
B	65.82	-0.46	-0.21	70.19	-1.07	0.07
C	69.12	-0.50	-2.21	74.86	-1.76	-2.71
D	62.59	-1.23	0.13	68.50	-1.60	0.83
E	66.22	-0.55	-1.15	70.22	-0.98	-1.08
F	69.21	-1.01	-1.33	74.86	-1.72	-1.70
G	69.58	-0.72	-1.60	74.69	-1.57	-1.60
H	66.13	-0.60	-3.10	-	-	-
I	64.09	-0.69	-1.43	69.85	-0.72	-1.96
J	63.35	-0.95	12.15	68.21	-1.13	13.82

De modo a estabelecer os limites de especificação e os intervalos de incerteza, foram então calculadas as correlações entre os valores dos parâmetros de cor obtidos pelos dois laboratórios, tendo sido obtidas as expressões para as correlações entre os valores de cor (equações 4.1 a 4.3 e figura 4.20) nos laboratórios do polímero e CQ. Graficamente estão, juntamente com as retas, representadas as incertezas obtidas nos diversos pontos

Tabela 4.5: Valores de cor médios obtidos com o método proposto

	Laboratório Produção			Laboratório CQ		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
A	66.27	-0.23	-0.95	70.79	-0.75	-1.13
B	66.76	-0.26	-0.87	70.83	-0.69	-1.28
C	69.94	-0.57	-2.46	74.75	-1.66	-2.88
D	64.09	-0.62	-0.05	68.47	-1.23	0.01
E	65.69	-0.33	-1.37	70.38	-0.65	-1.65
F	70.15	-0.76	-1.23	75.39	-1.65	-2.06
G	69.45	-0.60	-1.62	75.13	-1.58	-1.82
H	65.57	-0.88	-3.41	70.09	-1.29	-4.44
I	66.10	-0.28	-1.64	70.53	-0.49	-2.44
J	64.84	-1.14	11.29	68.97	-1.45	13.46

Tabela 4.6: Diferença entre os valores obtidos no laboratório CQ e no laboratório da Produção

	Método antigo			Método proposto		
	$L_{CQ}^* - L_{Pol}^*$	$a_{CQ}^* - a_{Pol}^*$	$b_{CQ}^* - b_{Pol}^*$	$L_{CQ}^* - L_{Pol}^*$	$a_{CQ}^* - a_{Pol}^*$	$b_{CQ}^* - b_{Pol}^*$
A	4.38	-0.05	-0.11	4.52	-0.52	-0.18
B	4.37	-0.61	0.28	4.07	-0.43	-0.42
C	5.74	-1.26	-0.50	4.82	-1.09	-0.41
D	5.91	-0.37	0.70	4.38	-0.62	0.05
E	4.00	-0.43	0.07	4.70	-0.32	-0.28
F	5.65	-0.71	-0.37	5.24	-0.88	-0.83
G	5.11	-0.85	0.00	5.67	-0.98	-0.20
H	-	-	-	4.53	-0.41	-1.03
I	5.76	-0.03	-0.53	4.43	-0.21	-0.81
J	4.86	-0.18	1.67	4.13	-0.31	2.17
MÉDIA	5.09	-0.50	0.13	4.65	-0.58	-0.19
s	0.72	0.40	0.70	0.49	0.31	0.90

pelos dois equipamentos, sendo possível constatar que os resultados do equipamento HunterLab Miniscan XE Plus têm associada uma incerteza consideravelmente superior utilizando o método de análise disponível (célula porta-amostras e suporte para encosto da mesma à janela de leitura).

$$L_{CQ}^* = 1.10 \times L_{POL}^* - 1.90(\pm 0.88) \quad (4.1)$$

$$(R^2 = 0.9986)$$

$$a_{CQ}^* = 1.29 \times a_{POL}^* - 0.58(\pm 0.02) \quad (4.2)$$

$$(R^2 = 0.9774)$$

$$b_{CQ}^* = 1.06 \times b_{POL}^* - 0.35(\pm 0.03) \quad (4.3)$$

$$(R^2 = 0.9987)$$

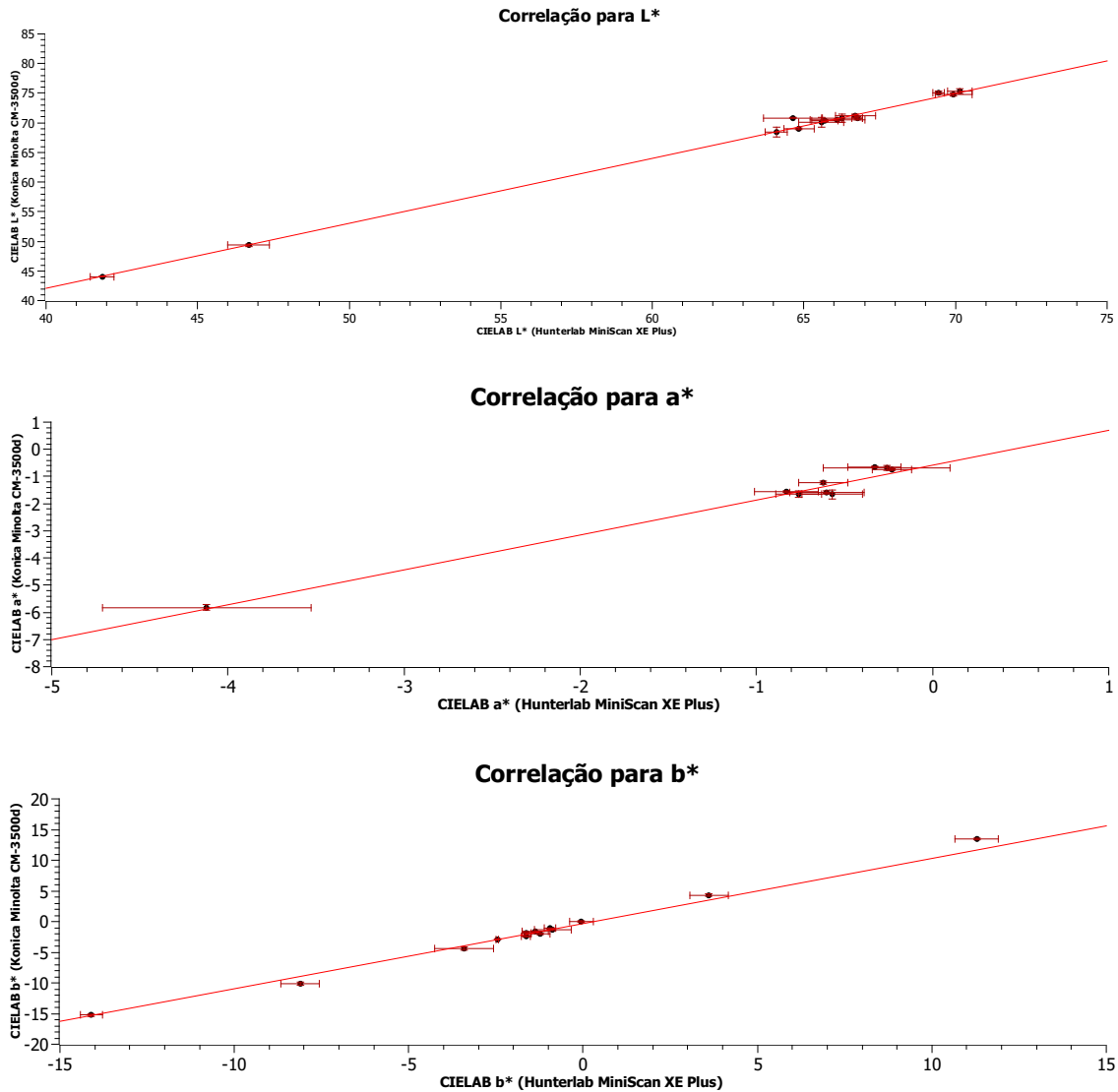


Figura 4.20: Correlações entre os valores obtidos pelos aparelhos de medição de cor em estudo através do método proposto

4.4.3 Ações para resolução dos problemas observados nas linhas de produção

4.4.3.1 Instabilidade na produção

De acordo com as causas prováveis assinaladas na secção 4.3.4 e devido ao agravamento da instabilidade nos pesos e teores de DEG e CEG, foram realizados testes à instrumentação e válvulas responsáveis pela carga de matérias-primas nos reatores e nas pastas, uma vez

que se suspeitava de irregularidades na composição da mesma. Verificou-se que certos caudalímetros apresentavam um desvio superior a 10 % entre a quantidade que passava por eles e o valor realmente indicado. Não tendo sido possível o ajuste correto dos mesmos pela equipa técnica responsável, aguarda-se a visita de um fornecedor de instrumentação para dar o seu parecer.

A composição do glicol proveniente da recirculação (glicol “sujo”) também contribuiu para a instabilidade das propriedades e da cinética, dado que este contém traços de catalisadores e subprodutos arrastados durante a polimerização, originando a flutuação gradual das propriedades à medida que ocorre a acumulação dos compostos referidos.

Este comportamento indesejado das linhas poderia ser minimizado com recurso a uma unidade de recuperação do glicol composta por colunas de destilação tal como estivera instalada no passado, no entanto presentemente não se justifica um investimento com a dimensão daquele associado à reativação do sistema, uma vez que também se procura reaproveitar ao máximo todos os compostos que estão presentes no glicol “sujo”, em especial os traços de catalisador devido ao seu elevado custo, que de outra forma não seriam reaproveitados.

O aumento da quantidade de água nas pastas foi atribuído a condensados provenientes do coletor de vapor para os ejetores, pelo que foi instalada uma purga de condensados no final da linha com o objetivo de prevenir a acumulação e arrastamento dos mesmos.

De modo a permitir uma maior estabilidade na produção, é proposto o consumo apenas de matérias-primas virgens nas campanhas de materiais críticos, aproveitando os resíduos do glicol na produção dos restantes materiais, e caso se verifique instabilidade acentuada, diminuir a quantidade de glicol sujo incorporado na receita.

Finalmente, é necessário realçar a importância das ações de manutenção preventiva – como limpeza frequente, verificação dos equipamentos electrónicos e mecânicos e substituição de consumíveis – de modo a manter o tempo de paragem por avaria reduzido e maximizar o desempenho e fiabilidade das linhas.

4.4.3.2 Linha 6

Foi realizada uma manutenção à coluna do esterificador com abertura da mesma e limpeza do sistema de refluxo com glicol quente de modo a remover incrustações de monómero do seu interior. Verificou-se, após o re-arranque da linha, um aumento da temperatura da base da coluna e diminuição do tempo necessário à conclusão da esterificação para tempos aproximados à média histórica, como pode ser observado na figura 4.21. Perante este fenómeno é possível considerar que este problema estava relacionado com obstruções no enchimento da coluna que originaram caminhos preferenciais no seu interior, prejudicando a extração de água.

Apesar das melhorias atrás referidas, a coluna do esterificador continuou a apresentar uma tendência de oscilação na temperatura na base, conduzindo, por isso mesmo, a picos de temperatura no topo da coluna. De modo a procurar uma estabilização da coluna

foi efetuada uma inspeção mais pormenorizada ao equipamento de modo a despistar possíveis anomalias no mesmo. Após esta operação, foram realizados os procedimentos inerentes ao re-arranque da linha tendo-se observado, ao contrário do esperado, que a coluna continua com uma tendência para descontrolar quando a pressão de esterificação é aumentada, concluindo-se assim que este problema não foi eliminado com sucesso através das medidas tomadas.

Efetuiu-se ainda uma limpeza extraordinária e manutenção dos equipamentos de extrusão e cortadores com vista à diminuição do tempo necessário para este passo, operação que teve uma influência positiva nas cores do produto e na regularidade do tamanho do grão.

4.4.4 Implementação de métricas de qualidade

Uma vez que não se encontram implementadas métricas que permitam avaliar o desempenho e eficiência do complexo fabril, sugere-se a implementação das métricas atrás indicadas. Estas são apresentadas com uma base de cálculo anual. Contudo, de modo a permitir um acompanhamento frequente do estado do processo, as métricas devem ser calculadas com uma periodicidade quinzenal ou mensal e tomadas ações corretivas de acordo com os resultados obtidos.

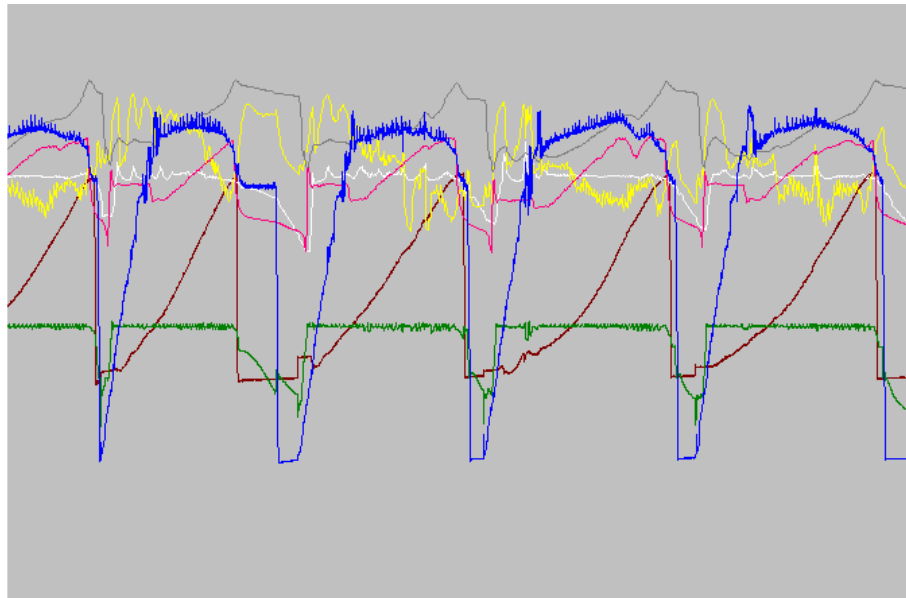
4.4.4.1 Defeitos Por Milhão de Oportunidades

Foi calculado o número de defeitos por milhão de oportunidades e o nível sigma correspondente através da separação da produção por linha, tendo sido obtidos os resultados presentes na tabela 4.7.

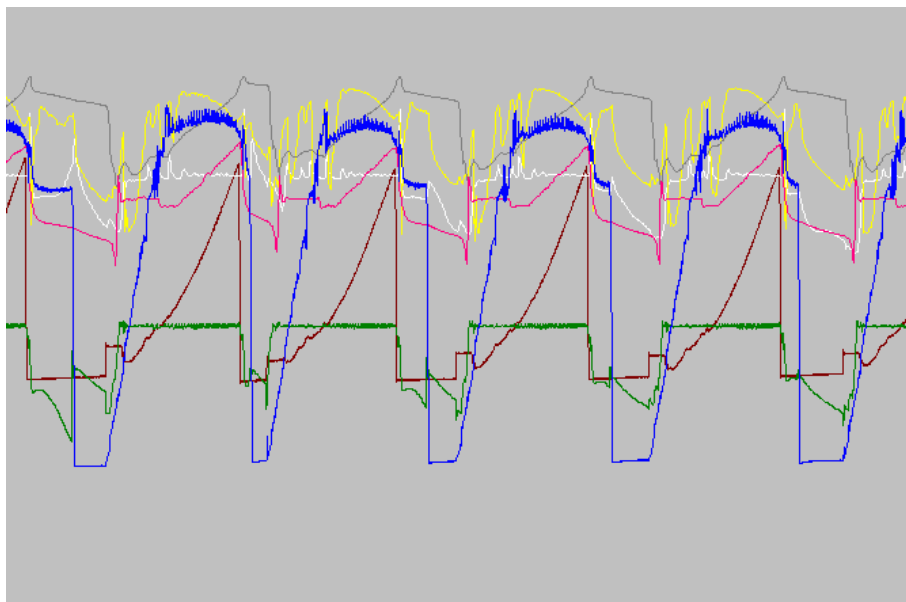
O número de oportunidades foi considerado, para estes cálculos, como o número de parâmetros controlados para cada produto e, no que respeita ao DPMO global, ao arredondamento superior da média ponderada das oportunidades em cada linha.

Tabela 4.7: Número de defeitos por milhão de oportunidades e nível sigma atingido na produção de polímero amorfo

	Cargas Produzidas	Não confor- midades observadas	Número de oportunida- des	DPMO	Nível Sigma
Linha 1	1186	41	12	2881	4.26
Linha 2	1551	48	12	2579	4.30
Linha 3	1791	103	12	4792	4.09
Linha 4	1618	89	12	4584	4.11
Linha 5	-	-	-	-	-
Linha 6	396	314	11	72084	2.96
Linha 7	1994	1213	11	55257	3.10
GLOBAL	8536	1812	12	17690	3.60



(a) Perfis antes da manutenção



(b) Perfis após a manutenção

Figura 4.21: Perfis de condições no esterificador da linha 6 antes e depois da manutenção

Apesar do nível sigma atingido pelo processo no período em análise ser relativamente baixo, prevê-se o seu aumento após a implementação das ferramentas de controlo estatístico de processo e aplicação de melhorias aos equipamentos e métodos, definindo-se um alvo de melhoria do nível sigma da linha 6 para 3.50 e da linha 7 para 4.00 numa fase inicial.

4.4.4.2 Eficiência Global dos Equipamentos

Previamente ao cálculo desta métrica foi necessário realizar algumas considerações prévias no que respeita à produtividade teórica dos equipamentos e ao tempo disponível para operações.

Dado que a métrica foi calculada numa base anual, o *tempo total disponível* é de $365\text{d} \times 24\text{h}$. Como a fábrica funciona permanentemente, o *tempo não planeado* é igual a zero e, por isso, o *tempo total de operações* é igual ao tempo total disponível.

O *tempo potencial de produção* foi estimado em 330 dias, partindo de uma base de 35 dias para o *tempo removido do planeamento* na época baixa de produção.

A disponibilidade de cada linha – OEE.1 – foi determinada tendo em conta este tempo potencial e o *tempo de produção efetiva* segundo a fórmula apresentada no capítulo anterior. Esta parcela foi superior à unidade na linha 3 principalmente devido à estimativa do tempo potencial de produção, que não pôde ser calculado de forma detalhada devido à ausência de dados acerca da remoção do planeamento, significando que a linha esteve em operação mais tempo do que aquele que estaria planeado à partida.

O rácio correspondente ao desempenho – OEE.2 – foi calculado tendo em conta o tempo necessário para produzir as quantidades observadas caso a máquina operasse à velocidade ideal e o tempo em que as máquinas estiveram em operação (correspondendo efetivamente ao tempo que foi necessário para produzir o produto observado), refletindo assim a operação abaixo da capacidade, compassos de espera e pequenas avarias.

A fração de produto que foi produzido de acordo com os valores de especificação – OEE.3 – é o último dos indicadores necessários para calcular a métrica de eficiência global do equipamento.

Tabela 4.8: Resumo da aplicação das métricas de Eficiência Global do Equipamento para as linhas de polímero amorfo (base anual)

	Linha 1	Linha 2	Linha 3	Linha 4	Linha 5	Linha 6	Linha 7
Disponibilidade (OEE.1)	74%	85%	102%	97%	0%	30%	98%
Desempenho (OEE.2)	86%	89%	88%	93%	0%	79%	77%
Qualidade (OEE.3)	97%	97%	93%	95%	0%	20%	37%
OEE	61%	73%	84%	85%	0%	5%	28%

Observando os resultados apresentados na tabela 4.8 é possível concluir que os constrangimentos à produtividade associados a compassos de espera com a linha parada,

mudanças de produção e avarias críticas têm grande influência nas linhas 1, 2 e 6, a diminuição da velocidade de produção devido a constrangimentos como pequenas avarias ou operação abaixo da capacidade é menor nas linhas 6 e 7 e a produção de material não-conforme (de acordo com as especificações à data de análise) é superior nas linhas 6 e 7.

Os valores obtidos são meramente indicativos, uma vez que não estava implementada na empresa a prática de anotar e categorizar os tempos de paragem que permite um cálculo mais correto desta métrica, explicando assim o valor da disponibilidade obtido para a linha 3 (a linha esteve parada menos tempo do que o previsto).

4.4.5 Ações de formação

A formação contínua dos colaboradores é essencial em qualquer área de negócio de modo a que estes se mantenham a par das melhorias levadas a cabo, adquiram novos conhecimentos e corrijam algumas atitudes negativas. Assim, através do investimento da empresa junto dos seus colaboradores, estes sentem-se valorizados e motivados para desempenhar corretamente as suas funções, aumentando a produtividade.

No caso de estudo, uma das áreas em que a competência dos colaboradores é crítica para a qualidade do processo é a operação de extrusão do polímero, uma vez que é um processo em que o arranque e afinação são realizados manualmente. Por este motivo, o operador de extrusão deve não só ser chamado à atenção para os métodos corretos de arranque dos equipamentos, afinação dos cortadores, secador e água da rampa de extrusão, mas também treinado de modo a identificar defeitos como corte irregular ou formação de *haze*.

Também a segurança deve ser uma área em que se aposte na formação, recordando todos os colaboradores dos perigos de exposição ao ruído, compostos químicos ou perigos associados à operação de equipamentos, bem como assinalados comportamentos de risco que coloquem em causa a sua integridade física e a dos restantes colegas.

4.5 Controlar

Após a aplicação das melhorias e verificação dos resultados pretendidos segue-se a fase de controlo, com um papel importante na avaliação da eficácia das medidas implementadas. Esta deve ser contínua, de modo a garantir a sustentabilidade do projeto, recorrendo-se a auditorias internas para verificação da manutenção das boas práticas entre os trabalhadores e investigação de potenciais oportunidades de melhoria no processo e métodos que permitam um aumento da fiabilidade e produtividade.

Para tal, são definidos objetivos para as diversas métricas e discutidos os seus valores periodicamente em reuniões com a equipa de melhoria previamente constituída.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Com a realização deste trabalho foi possível identificar os diversos pontos críticos para a qualidade do produto final e fiabilidade do processo.

Foram apresentadas metodologias com vista à redução da variabilidade (DMAIC e PDCA) e diversas ferramentas, como os diagramas em espinha de peixe, os diagramas de Pareto, as cartas de pré-controlo e de controlo e métricas como os índices de capacidade do processo e de manutenção preventiva, o número de defeitos por milhão de oportunidades e o índice de eficiência global do equipamento.

Através da análise dos dados mais recentes disponíveis verificou-se que as linhas um a quatro produzem uma menor quantidade de produto fora das especificações internas (segregação de cerca de 0.5 %) face às linhas seis e sete (que contam com uma segregação superior a 10 %).

É importante realçar que de modo a obter informações realistas no que toca à quantidade de PNC produzida efetivamente os limites de especificação internos devem estar atualizados e ser assinaladas na base de dados a classificação do produto, bem como as causas para a sua degradação, caso esta ocorra.

De modo a permitir estabelecer mais facilmente relações de causa-efeito para os problemas associados às linhas de produção foram elaborados diversos diagramas em espinha de peixe, nomeadamente um diagrama geral e outros diagramas que cobrem algumas operações unitárias. A partir destes diagramas foi possível determinar algumas fontes dos problemas na linha 6, nomeadamente problemas na pressão do vapor e condensador com pouca capacidade para as condições atuais. Influenciando a estabilidade de produção em todas as linhas foram detetados problemas relacionados com os caudalímetros e a preparação não-homogénea dos reagentes.

As cartas de pré-controlo construídas apresentam vários padrões indicadores de necessidades de melhoria, como oscilação dos valores ao torno dos quais os pontos se distribuem (instabilidade), variações em degrau (mais concretamente nos tempos de processo e em menor escala nas propriedades do polímero, que indicam modificação da composição da pasta) e oscilações de peso, também estas associadas à oscilação nos tempos de processo, que revelam anomalias no sistema de carga de pasta.

Para a linha mais problemática foram elaboradas cartas de controlo de observações individuais e amplitude móvel. Devido à instabilidade sentida no processo, não foi possível determinar os limites de controlo nem calcular o índice de capacidade do processo, tendo servido esta ferramenta somente para determinar as causas especiais de variação: problemas de vácuo, instabilidade na temperatura da coluna de esterificação, problemas no equipamento de extrusão e falhas de energia.

No que diz respeito às melhorias com vista à redução da variabilidade, é proposta a programação de operações de manutenção preventiva mais frequentes – limpeza das linhas e substituição de consumíveis –, a instalação de uma nova bomba de vácuo na linha 6 e melhoria do respetivo condensador, a monitorização da qualidade do vapor – que influencia o desempenho e desgaste dos ejetores – e realização de ações de formação aos colaboradores de modo a mantê-los sensibilizados para a importância de cumprir com as normas de segurança e métodos de operação.

Foram ainda propostas melhorias ao sistema informático com vista a automatizar parcialmente as ferramentas acima descritas e assim poupar tempo na elaboração dos diversos materiais de avaliação (relatórios).

Finalmente, o método de medição de cor foi modificado de modo a ser consistente com as indicações da norma ASTM respeitante a este procedimento.

Apesar dos evidentes efeitos positivos a curto prazo das modificações realizadas ao processo, devido à curta duração do trabalho não foi possível apresentar no mesmo a eficácia a longo prazo. Contudo, foram definidas metas para as métricas *Defeitos por Milhão de Oportunidades* e *Eficiência Global do Equipamento*, pretendendo-se uma melhoria das mesmas no mínimo em 5 % numa primeira fase, após estabilização do processo, devendo estas ser reavaliadas numa periodicidade quinzenal de modo a determinar o estado em que se encontra o processo.

BIBLIOGRAFIA

- Allen, N. S., M. Edge, J. Daniels e D. Royall (1998). "Spectroscopic analysis of organic contaminants in terephthalic acid: colour implications in poly(ethylene terephthalate) manufacture". Em: *Polymer Degradation and Stability* 62(2), pp. 373 –383. ISSN: 0141-3910. DOI: 10. 1016/S0141-3910(98)00024-X.
- Anfinogentov, A. A., T. I. Samsonova e V. A. Malykh (1982). "Tetraethylammonium terephthalate – An inhibitor of the diethylene glycol formation reaction". Em: *Fibre Chemistry* 13(5), pp. 303 –305. DOI: 10. 1007/BF00548223.
- Bach, C., X. Dauchy, M.-C. Chagnon e S. Etienne (2011). "Chemical migration in drinking water stored in polyethylene terephthalate (PET) bottles: a source of controversy". Em: *Food additives & contaminants: Part A* 28(1), pp. 115–126. DOI: 10. 1080 / 19440049. 2010. 530296.
- Bartz, S. (2007). "Announcement of a new large-scale PET plant in Russia based on Melt-To-Resin (MTR) Technology". III Moscow International Conference "PET 2007".
- Botelho, G., A. Queirós, S. Liberal e P. Gijsman (2001). "Studies on thermal and thermo-oxidative degradation of poly(ethylene terephthalate) and poly(butylene terephthalate)". Em: *Polymer Degradation and Stability* 74(1), pp. 39 –48. ISSN: 0141-3910. DOI: 10. 1016/S0141-3910(01)00088-X.
- Burch, R. R. (2000). *Addition of treatment agents to solid phase polymerization processes*. Patente.
- Darowska, A., A. Borcz e J. Nawrocki (2003). "Aldehyde contamination of mineral water stored in PET bottles". Em: *Food Additives & Contaminants* 20(12), pp. 1170–1177. DOI: 10. 1080/02652030310001620441.
- Denchev, Z., H. R. Kricheldorf e S. Fakirov (2001). "Sequential Reordering in Condensation Copolymers, 6. Average Block Lengths in Poly(ethylene terephthalate) – Polyamide 6 Copolymers As Revealed by NMR Spectroscopy". Em: *Macromolecular Chemistry and Physics* 202(4), pp. 574–586. ISSN: 1521-3935. DOI: 10. 1002 / 1521-3935(20010201)202:4<574::AID-MACP574>3.0.CO;2-V.
- Devesa, L. (2013). "Princípios Kaizen Lean - Subtítulo (I) P - 1 Introdução ao Kaizen". Workshop "Metodologia LEAN TOOLING" 28 Jan 2013 na Marinha Grande. URL: [http://repositorio.toolingportugal.com/Apresentaes/Eventos/\(I\)%20P%20-%201%20Introdu%C3%A7%C3%A3o%20ao%20Kaizen.pdf](http://repositorio.toolingportugal.com/Apresentaes/Eventos/(I)%20P%20-%201%20Introdu%C3%A7%C3%A3o%20ao%20Kaizen.pdf).

- Duh, B. (2001). "Effects of the carboxyl concentration on the solid state Polymerization of Poly(ethylene terephthalate)". Em: *Journal of Applied Polymer Science* 83(7), pp. 1304–1304. ISSN: 1288-1304. DOI: 10.1002/app.2296.
- Duh, B. (2002). "Effect of antimony catalyst on solid-state polycondensation of poly(ethylene terephthalate)". Em: *Polymer* 43(11), pp. 3147–3154. ISSN: 0032-3861. DOI: 10.1016/S0032-3861(02)00138-6.
- Friedlaender, T., T. Rieckmann e F. Marx (2013). *Method and device for the decontamination of plastic flakes*. Patente. US Patent App. 13/755,830.
- Giuliano, C. (2004). *Continuous process for solid phase polymerisation of polyesters*. Patente. WO Patent App. PCT/EP2003/007,116.
- Hahn, G. J., N. Doganaksoy e R. Hoerl (2000). "THE EVOLUTION OF SIX SIGMA". Em: *Quality Engineering* 12(3), pp. 317–326. DOI: 10.1080/08982110008962595.
- Herron, D. (1979). *Process for solid phase polymerization of polyester*. Patente. US Patent 4,161,578.
- Individuals and Moving Range Charts*. NCSS Statistical Software. Capítulo 245. URL: http://ncss.wpengine.netdna-cdn.com/wp-content/themes/ncss/pdf/Procedures/NCSS/Individuals_and_Moving_Range_Charts.pdf (acedido em 29/01/2016).
- Jaffe, M. e A. J. East (2007). "Polyester Fibers". Em: *Handbook of Fiber Chemistry, Third Edition*. Ed. por M. Lewin. CRC Press. ISBN: 9780824725655.
- Kelly, R. L. (2000). "Synthesis and characterization of intermediates in metal alkoxide catalysed PET polymerisation". uk.bl.ethos.402192. Tese de doutoramento. University of Newcastle.
- Kulkarni, R. e L. Dominguez (2003). *Production of polyester using preblended cobalt-phosphorus*. Patente. US Patent 6,632,917.
- Kulkarni, S. T. e B. D. Raj (2009). *Polyester resins with a special co-catalyst for high melt poly and SSP reactivity with enhanced color values*. Patente. US Patent 7,622,545 B2.
- Kulkarni, S. T. e B. D. Raj (2010). *Crystalline thermoplastic polyester resin composition for clear transparent products and process thereof*. Patente. US Patent 7,622,877 B2.
- Kulkarni, S. T., D. Raj, K. M. Reddy e C. O. Vyas (2015). *Sulfonated co-polyesters and method for manufacturing*. Aplicação de Patente. US Patent Application 20150240030.
- MacDonald, W. (2002). "New advances in poly(ethylene terephthalate) polymerization and degradation". Em: *Polymer International* 51(10), pp. 923–930. ISSN: 1097-0126. DOI: 10.1002/pi.917.
- McGlinn, G (2015). *Category:Nelson control chart rules - Wikimedia Commons*. URL: https://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Nelson_control_chart_rules.
- McIntyre, J. E. (1998). "Polyester Fibers". Em: *Handbook of Fiber Chemistry, Second Edition Revised and Expanded*. Ed. por M. Lewin e E. M. Pearce. Marcel Dekker Inc. ISBN: 9780824794710.
- Nakamoto, H., S. Harada, C. Oda, Y. Sase e M. Suzuki (2000). *Method and apparatus for continuous polycondensation*. Patente.

- NOVATEC *Infrared Drying and Crystallization*. URL: <http://www.novatec.com/products/dry/infrared-drying-crystallization-2/>.
- Odian, G. (2004). *Principles of Polymerization*. John Wiley & Sons. ISBN: 0471274003.
- OEE Foundation - *Profound Knowledge about OEE* (2016). URL: <http://www.oeefoundation.org/> (acedido em 12/01/2016).
- Papaspirides, C. D. e S. N. Vouyiouka (2009). *Solid State Polymerization*. John Wiley & Sons, Inc. ISBN: 0470084189.
- Park, S. H. (2003). *Six Sigma for Quality and Productivity Promotion*. Asian Productivity Organization. ISBN: 928331722X.
- Parshall, G. W. e S. D. Ittel (1992). *Homogeneous Catalysis: The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes*. 2ª ed. John Wiley & Sons, Inc. ISBN: 0471538295.
- Parthasarathy, A. (2003). *Method for increasing solid state polymerization rate of polyester polymers*. Patente.
- Pereira, Z. L. e J. G. Requeijo (2012). *Qualidade: Planeamento e Controlo Estatístico de Processos*. Fundação da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. ISBN: 9789899772106.
- Pikus, I. (1996). *Radiant heater system for solid phase crystallization and polymerization of polymers*. Patente. US Patent 5,497,562.
- Raffa, P., M.-B. Coltelli, S. Savi, S. Bianchi e V. Castelvetro (2012). "Chain extension and branching of poly(ethylene terephthalate) (PET) with di- and multifunctional epoxy or isocyanate additives: An experimental and modelling study". Em: *Reactive and Functional Polymers* 72(1), pp. 50 –60. ISSN: 1381-5148. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2011.10.007.
- Rainer Hagen, E. S. e H. Zimmermann (2000). *Process for producing polyesters using titanium-containing catalyst inhibitor combinations*. Patente. US Patent 6,013,756.
- Rebbsdat, S. e D. Mayer (2000). "Ethylene Glycol". Em: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. ISBN: 9783527306732. DOI: 10.1002/14356007.a10_101.
- Romão, W., M. A. S. Spinacé e M.-A. D. Paoli (2009). "Poli(tereftalato de etileno), PET: uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem". pt. Em: *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 19, pp. 121 –132. ISSN: 0104-1428.
- Rule, M., Y. Shi e X. Huang (2007). *Method to reduce the aldehyde contents of polymers*. Patente. US Patent 7,163,977.
- Samperi, F., C. Puglisi, R. Alicata e G. Montaudo (2003). "Essential role of chain ends in the nylon-6/poly(ethylene terephthalate) exchange". Em: *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 41(18), pp. 2778 –2793. ISSN: 1099-0518. DOI: 10.1002/pola.10823.
- Samperi, F., C. Puglisi, R. Alicata e G. Montaudo (2004). "Thermal degradation of poly(ethylene terephthalate) at the processing temperature". Em: *Polymer Degradation and Stability* 83(1), pp. 3 –10. ISSN: 0141-3910. DOI: 10.1016/S0141-3910(03)00166-6.

- Schumann, H.-d. e U. Thiele (1998). *Process for the acceleration of the polycondensation of polyester*. Patente.
- Stouffer, J., E. Blanchard e K. Leffew (1996). *Production of poly(ethylene terephthalate)*. Patente. US Patent 5,510,454.
- Stouffer, J., E. Blanchard e K. Leffew (1998). *Process for forming crystalline polymer pellets*. Patente. US Patent 5,730,913.
- Sturges, H. A. (1926). "The Choice of a Class Interval". Em: *Journal of the American Statistical Association* 21(153), pp. 65–66. DOI: 10.1080/01621459.1926.10502161.
- Thiele, U. K. (2001). "The Current Status of Catalysis and Catalyst Development for the Industrial Process of Poly(ethylene terephthalate) Polycondensation". Em: *International Journal Polymeric Materials* 50, pp. 387–394. URL: http://polyester-technology.com/Publication/publication_06.htm.
- Tukur, A., L. Sharp, B. Stern, C. Tizaoui e H. Benkreira (2012). "PET bottle use patterns and antimony migration into bottled water and soft drinks: the case of British and Nigerian bottles". Em: *J. Environ. Monit.* 14 (4), pp. 1236–1246. DOI: 10.1039/C2EM10917D.
- Vaginay, Y. (1977). *Polyester compositions with good dyeing affinity and a process for obtaining same*. Patente. US Patent 4,035,341.
- Van Hoof, F. (2012). "Polyethylene terephthalate catalyzed by titanium (IV) butoxide". Tese de doutoramento. Université catholique de Louvain.
- Webber, L. e M. Wallace (2007). *Quality Control for Dummies*. John Wiley & Sons, Inc. ISBN: 9780470069097.
- Welle, F. e R. Franz (2011). "Migration of antimony from PET bottles into beverages: determination of the activation energy of diffusion and migration modelling compared with literature data". Em: *Food additives & contaminants: Part A* 28(1), pp. 115–126. DOI: 10.1080/19440049.2010.530296.
- Yang, J., Z. Xia, F. Kong e X. Ma (2010). "The effect of metal catalyst on the discoloration of poly(ethylene terephthalate) in thermo-oxidative degradation". Em: *Polymer Degradation and Stability* 95(1), pp. 53–58. ISSN: 0141-3910. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.10.009.
- Yang, Y.-K., S.-W. Yoon, Y.-T. Hwang e B.-G. Song (2012). "New Titanium-Based Catalysts for the Synthesis of Poly(ethylene terephthalate)". Em: *Bulletin of the Korean Chemical Society* 33(10), pp. 3445–3447. DOI: 10.5012/bkcs.2012.33.10.3445.
- Yuo, W., J. Chen e Y. Chao (1997). *Catalytic compositions for the preparation of poly(ethylene terephthalate) with improved color*. Patente. US Patent 5,623,047.

A P Ê N D I C E



DIAGRAMAS DE TUBAGENS E INSTRUMENTAÇÃO

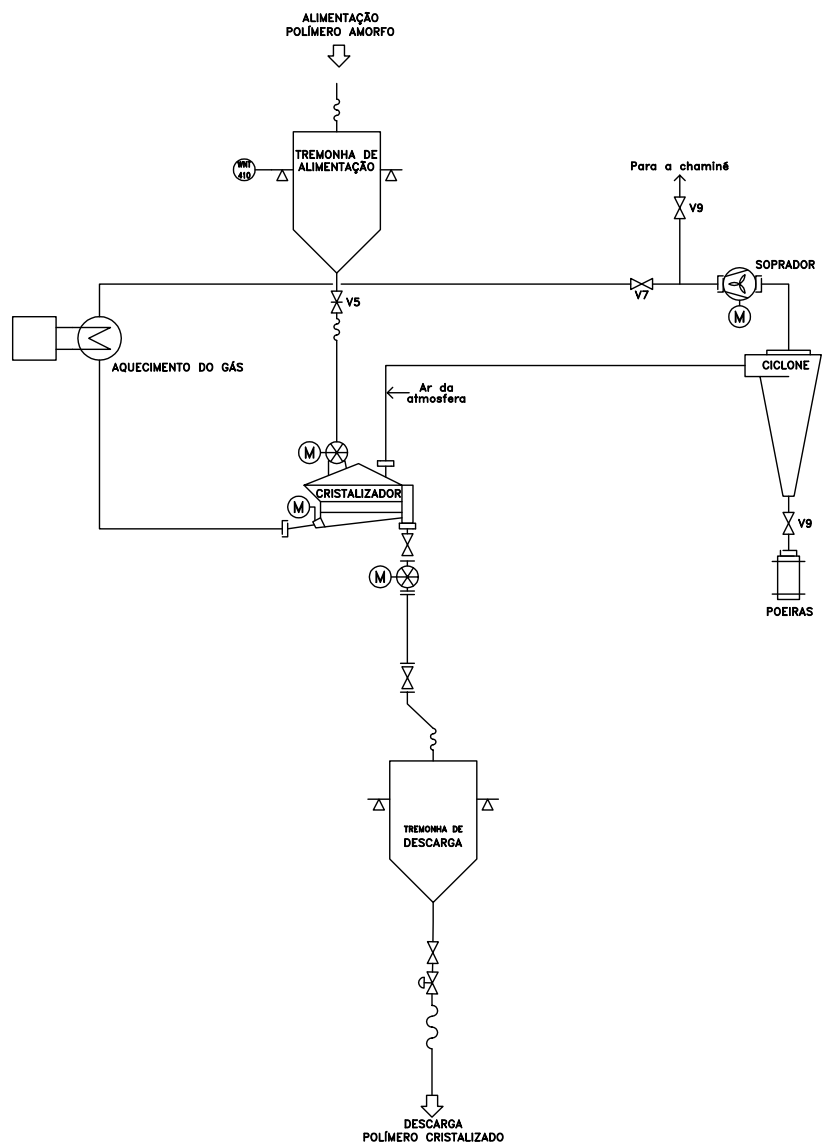


Figura A.1: Diagrama de um sistema de cristalização em leito fluidizado

CÓDIGOS SQL PARA TRATAMENTO E CONSULTA DE DADOS

Para além da consulta apresentada em 4.3, foram criados códigos de consulta à base de dados para obtenção das tabelas de cargas não-conformes (secção B.2) e diagramas de Pareto (secção B.3):

B.1 Tratamento de dados

Listagem B.1: Sinalização das cargas segregadas não-conformes

```

1  -- codigo para marcacao das cargas nao conformes que foram para eurobins
2
3
4  update dbamorfo_20160223
5  set NAO_CONFORME=1, L_alto=1
6  where (Eurobine2 IS NOT NULL)
7      AND (case
8          when Material='A'
9              then L_Pol > (select LPol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
10                           Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
11          when Material='B'
12              then L_Pol > (select LPol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
13                           Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
14          when Material='C'
15              then L_CQ > (select LCQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
16                           Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
17          when Material='D'
18              then L_CQ > (select LCQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
19                           Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)

```

```

16      when Material='E'
17      then L_CQ > (select LCQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
18                    Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
19      when Material='F'
20      then L_CQ > (select LCQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
21                    Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
22      when Material='G' -- este tem de ser com os dados do polimero, nao
23                        foram encontrados limites no ficheiro da qualidade
24      then L_Pol > (select LPol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
25                    Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
26      when Material='H'
27      then L_CQ > (select LCQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
28                    Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
29      when Material='Mix'
30      then L_CQ > (select LCQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
31                    Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
32      when Material='I'
33      then L_Pol > (select LPol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
34                    Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
35      when Material='J'
36      then L_Pol > (select LPol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
37                    Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
38      when Material='K'
39      then L_Pol > (select LPol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
40                    Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
41      when Material='L'
42      then L_Pol > (select LPol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
43                    Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
44      when Material='M'
45      then L_Pol > (select LPol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
46                    Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
47      when Material='N'
48      then L_CQ > (select LCQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
49                    Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
50      end);

41 update dbamorfo_20160223
42 set NAO_CONFORME=1, L_baixo=1
43 where (Eurobine2 IS NOT NULL)
44 AND (case
45      when Material='A'
46      then L_Pol < (select LPol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
47                    Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
48      when Material='B'
49      then L_Pol < (select LPol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
50                    Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
51      when Material='C'
52      then L_CQ < (select LCQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
53                    Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)

```

```

51      when Material='D'
52      then L_CQ < (select LCQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                    Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
53      when Material='E'
54      then L_CQ < (select LCQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                    Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
55      when Material='F'
56      then L_CQ < (select LCQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                    Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
57      when Material='G' -- este tem de ser com os dados do polimero, nao
                    foram encontrados limites no ficheiro da qualidade
58      then L_Pol < (select LPol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                    Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
59      when Material='H'
60      then L_CQ < (select LCQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                    Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
61      when Material='Mix'
62      then L_CQ < (select LCQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                    Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
63      when Material='I'
64      then L_Pol < (select LPol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                    Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
65      when Material='J'
66      then L_Pol < (select LPol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                    Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
67      when Material='K'
68      then L_Pol < (select LPol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                    Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
69      when Material='L'
70      then L_Pol < (select LPol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                    Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
71      when Material='M'
72      then L_Pol < (select LPol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                    Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
73      when Material='N'
74      then L_CQ < (select LCQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                    Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
75      end);
76
77
78      update dbamorfo_20160223
79      set NAO_CONFORME=1, A_alto=1
80      where (Eurobine2 IS NOT NULL)
81      AND (case
82      when Material='A'
83      then A_Pol > (select APol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
                    Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
84      when Material='B'
85      then A_Pol > (select APol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
                    Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)

```

```

86      when Material='C'
87      then A_CQ > (select ACQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
      Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
88      when Material='D'
89      then A_CQ > (select ACQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
      Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
90      when Material='E'
91      then A_CQ > (select ACQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
      Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
92      when Material='F'
93      then A_CQ > (select ACQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
      Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
94      when Material='G' -- este tem de ser com os dados do polimero, nao
      foram encontrados limites no ficheiro da qualidade
95      then A_Pol > (select APol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
      Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
96      when Material='H'
97      then A_CQ > (select ACQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
      Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
98      when Material='Mix'
99      then A_CQ > (select ACQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
      Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
100     when Material='I'
101     then A_Pol > (select APol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
      Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
102     when Material='J'
103     then A_Pol > (select APol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
      Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
104     when Material='K'
105     then A_Pol > (select APol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
      Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
106     when Material='L'
107     then A_Pol > (select APol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
      Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
108     when Material='M'
109     then A_Pol > (select APol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
      Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
110     when Material='N'
111     then A_CQ > (select ACQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
      Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
112 end);
113
114
115 update dbamorfo_20160223
116 set NAO_CONFORME=1, A_baixo=1
117 where (Eurobine2 IS NOT NULL)
118 AND (case
119     when Material='A'
120     then A_Pol < (select APol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
      Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)

```

```

121     when Material='B'
122         then A_Pol < (select APol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
123             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
124     when Material='C'
125         then A_CQ < (select ACQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
126             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
127     when Material='D'
128         then A_CQ < (select ACQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
129             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
130     when Material='E'
131         then A_CQ < (select ACQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
132             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
133     when Material='F'
134         then A_CQ < (select ACQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
135             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
136     when Material='G' -- este tem de ser com os dados do polimero, nao
137         foram encontrados limites no ficheiro da qualidade
138         then A_Pol < (select APol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
139             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
140     when Material='H'
141         then A_CQ < (select ACQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
142             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
143     when Material='Mix'
144         then A_CQ < (select ACQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
145             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
146     when Material='I'
147         then A_Pol < (select APol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
148             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
149     when Material='J'
150         then A_Pol < (select APol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
151             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
152     when Material='K'
153         then A_Pol < (select APol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
154             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
155     when Material='L'
156         then A_Pol < (select APol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
157             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
158     when Material='M'
159         then A_Pol < (select APol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
160             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
161     when Material='N'
162         then A_CQ < (select ACQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
163             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
164 end);
165
166 update dbamorfo_20160223
167 set NAO_CONFORME=1, B_alto=1
168 where (Eurobine2 IS NOT NULL)
169 AND (case

```

```

156     when Material='A'
157         then B_Pol > (select BPol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
158             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
159     when Material='B'
160         then B_Pol > (select BPol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
161             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
162     when Material='C'
163         then B_CQ > (select BCQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
164             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
165     when Material='D'
166         then B_CQ > (select BCQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
167             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
168     when Material='E'
169         then B_CQ > (select BCQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
170             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
171     when Material='F'
172         then B_CQ > (select BCQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
173             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
174     when Material='G' -- este tem de ser com os dados do polimero, nao
175         foram encontrados limites no ficheiro da qualidade
176         then B_Pol > (select BPol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
177             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
178     when Material='H'
179         then B_CQ > (select BCQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
180             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
181     when Material='Mix'
182         then B_CQ > (select BCQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
183             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
184     when Material='I'
185         then B_Pol > (select BPol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
186             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
187     when Material='J'
188         then B_Pol > (select BPol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
189             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
190     when Material='K'
191         then B_Pol > (select BPol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
192             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
193     when Material='L'
194         then B_Pol > (select BPol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
195             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
196     when Material='M'
197         then B_Pol > (select BPol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
198             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
199     when Material='N'
200         then B_CQ > (select BCQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
201             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
202 end);
203
204 update dbamorfo_20160223

```

```

190 set NAO_CONFORME=1, B_baixo=1
191 where (Eurobine2 IS NOT NULL)
192 AND (case
193     when Material='A'
194         then B_Pol < (select BPol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
195                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
196     when Material='B'
197         then B_Pol < (select BPol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
198                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
199     when Material='C'
200         then B_CQ < (select BCQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
201                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
202     when Material='D'
203         then B_CQ < (select BCQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
204                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
205     when Material='E'
206         then B_CQ < (select BCQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
207                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
208     when Material='F'
209         then B_CQ < (select BCQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
210                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
211     when Material='G' -- este tem de ser com os dados do polimero, nao
212                        foram encontrados limites no ficheiro da qualidade
213         then B_Pol < (select BPol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
214                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
215     when Material='H'
216         then B_CQ < (select BCQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
217                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
218     when Material='Mix'
219         then B_CQ < (select BCQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
220                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
221     when Material='I'
222         then B_Pol < (select BPol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
223                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
224     when Material='J'
225         then B_Pol < (select BPol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
226                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
227     when Material='K'
228         then B_Pol < (select BPol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
229                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
230     when Material='L'
231         then B_Pol < (select BPol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
232                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
233     when Material='M'
234         then B_Pol < (select BPol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
235                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
236     when Material='N'
237         then B_CQ < (select BCQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
238                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
239 end);

```

```

224
225
226 update dbamorfo_20160223
227 set NAO_CONFORME=1, IV_alto=1
228 where (Eurobine2 IS NOT NULL) AND IV > (select IV_max from amorfo_specs
      where amorfo_specs.Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material);
229
230
231 update dbamorfo_20160223
232 set NAO_CONFORME=1, IV_baixo=1
233 where (Eurobine2 IS NOT NULL) AND IV < (select IV_min from amorfo_specs
      where amorfo_specs.Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material);
234
235
236 update dbamorfo_20160223
237 set NAO_CONFORME=1, CEG_alto=1
238 where (Eurobine2 IS NOT NULL) AND CEG > (select CEG_max from amorfo_specs
      where amorfo_specs.Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material);
239
240
241 update dbamorfo_20160223
242 set NAO_CONFORME=1, CEG_baixo=1
243 where (Eurobine2 IS NOT NULL) AND CEG < (select CEG_min from amorfo_specs
      where amorfo_specs.Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material);
244
245
246 update dbamorfo_20160223
247 set NAO_CONFORME=1, DEG_alto=1
248 where (Eurobine2 IS NOT NULL) AND DEG > (select DEG_max from amorfo_specs
      where amorfo_specs.Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material);
249
250
251 update dbamorfo_20160223
252 set NAO_CONFORME=1, DEG_baixo=1
253 where (Eurobine2 IS NOT NULL) AND DEG < (select DEG_min from amorfo_specs
      where amorfo_specs.Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material);
254
255
256 update dbamorfo_20160223
257 set NAO_CONFORME=1, NPG_alto=1
258 where (Eurobine2 IS NOT NULL) AND NPG > (select NPG_max from amorfo_specs
      where amorfo_specs.Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material);
259
260
261 update dbamorfo_20160223
262 set NAO_CONFORME=1, NPG_baixo=1
263 where (Eurobine2 IS NOT NULL) AND NPG < (select NPG_min from amorfo_specs
      where amorfo_specs.Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material);
264
265

```



```
266 update dbamorfo_20160223
267 set NAO_CONFORME=1, Tf_alto=1
268 where (Eurobine2 IS NOT NULL) and Tf > (select Tf_max from amorfo_specs
      where dbamorfo_20160223.Material=amorfo_specs.Nome_Prod);
269
270
271 update dbamorfo_20160223
272 set NAO_CONFORME=1, Tf_baixo=1
273 where (Eurobine2 IS NOT NULL) and Tf < (select Tf_min from amorfo_specs
      where dbamorfo_20160223.Material=amorfo_specs.Nome_Prod);
274
275
276 update dbamorfo_20160223
277 set NAO_CONFORME=1, Tc_alto=1
278 where (Eurobine2 IS NOT NULL) and Tc > (select Tc_max from amorfo_specs
      where dbamorfo_20160223.Material=amorfo_specs.Nome_Prod);
279
280
281 update dbamorfo_20160223
282 set NAO_CONFORME=1, Tc_baixo=1
283 where (Eurobine2 IS NOT NULL) and Tc < (select Tc_min from amorfo_specs
      where dbamorfo_20160223.Material=amorfo_specs.Nome_Prod);
284
285
286 update dbamorfo_20160223
287 set NAO_CONFORME=1, Tg_alto=1
288 where (Eurobine2 IS NOT NULL) and Tg > (select Tg_max from amorfo_specs
      where dbamorfo_20160223.Material=amorfo_specs.Nome_Prod);
289
290
291 update dbamorfo_20160223
292 set NAO_CONFORME=1, Tg_baixo=1
293 where (Eurobine2 IS NOT NULL) and Tg < (select Tg_min from amorfo_specs
      where dbamorfo_20160223.Material=amorfo_specs.Nome_Prod);
294
295
296 update dbamorfo_20160223
297 set Tamanho_alto=1, NAO_CONFORME=1
298 where (Eurobine2 IS NOT NULL) and Tam_grao_Pol > (select Tamanho_max from
      amorfo_specs where dbamorfo_20160223.Material=amorfo_specs.Nome_Prod);
299
300
301 update dbamorfo_20160223
302 set Tamanho_baixo=1, NAO_CONFORME=1
303 where (Eurobine2 IS NOT NULL) and (Tam_grao_Pol>0 and Tam_grao_Pol < (
      select Tamanho_min from amorfo_specs where dbamorfo_20160223.Material=
      amorfo_specs.Nome_Prod));
304
305
306 UPDATE dbamorfo_20160223
```

APÊNDICE B. CÓDIGOS SQL PARA TRATAMENTO E CONSULTA DE DADOS

```

307 set NAO_CONFORME=1, haze=1
308 where (Eurobine2 IS NOT NULL)
309 AND (UPPER(obs) like UPPER("%haze%"));
310
311
312 UPDATE dbamorfo_20160223
313 set NAO_CONFORME=1, specks=1
314 where (Eurobine2 IS NOT NULL)
315 AND Placas_Pol NOT like "0" AND Placas_Pol NOT like "1*" AND Placas_Pol
    NOT like "2*";
316
317
318 UPDATE dbamorfo_20160223
319 set NAO_CONFORME=1, humidade=1
320 where (Eurobine2 IS NOT NULL)
321 AND (UPPER(obs) like UPPER("%humid%"));
322
323
324 UPDATE dbamorfo_20160223
325 set NAO_CONFORME=1, corte_irregular=1
326 where (Eurobine2 IS NOT NULL)
327 AND (UPPER(obs) like (UPPER("%grosso%")) OR UPPER(obs) like UPPER("%cort%")
    );
328
329
330
331
332 /* ***** */
333 /* ***** */
334 /* ***** */
335 /* ***** */
336
337
338
339
340 -- codigo para marcacao das cargas nao conformes que foram para o silo M
341
342 update dbamorfo_20160223
343 set NAO_CONFORME=1, L_alto=1
344 where (Silo_Prod like '%M')
345 AND (case
346     when Material='A'
347         then L_Pol > (select LPol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
348             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
349     when Material='B'
350         then L_Pol > (select LPol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
351             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
352     when Material='C'
353         then L_CQ > (select LCQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
354             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)

```

```

352     when Material='D'
353         then L_CQ > (select LCQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
354     when Material='E'
355         then L_CQ > (select LCQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
356     when Material='F'
357         then L_CQ > (select LCQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
358     when Material='G' -- este tem de ser com os dados do polimero, nao
                        foram encontrados limites no ficheiro da qualidade
359         then L_Pol > (select LPol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
360     when Material='H'
361         then L_CQ > (select LCQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
362     when Material='Mix'
363         then L_CQ > (select LCQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
364     when Material='I'
365         then L_Pol > (select LPol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
366     when Material='J'
367         then L_Pol > (select LPol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
368     when Material='K'
369         then L_Pol > (select LPol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
370     when Material='L'
371         then L_Pol > (select LPol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
372     when Material='M'
373         then L_Pol > (select LPol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
374     when Material='N'
375         then L_CQ > (select LCQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
376 end);
377
378
379 update dbamorfo_20160223
380 set NAO_CONFORME=1, L_baixo=1
381 where (Silo_Prod like '%M')
382 AND (case
383     when Material='A'
384         then L_Pol < (select LPol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
385     when Material='B'
386         then L_Pol < (select LPol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)

```

```

387         when Material='C'
388             then L_CQ < (select LCQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                           Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
389         when Material='D'
390             then L_CQ < (select LCQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                           Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
391         when Material='E'
392             then L_CQ < (select LCQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                           Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
393         when Material='F'
394             then L_CQ < (select LCQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                           Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
395         when Material='G' -- este tem de ser com os dados do polimero, nao
                           foram encontrados limites no ficheiro da qualidade
396             then L_Pol < (select LPol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                           Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
397         when Material='H'
398             then L_CQ < (select LCQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                           Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
399         when Material='Mix'
400             then L_CQ < (select LCQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                           Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
401         when Material='I'
402             then L_Pol < (select LPol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                           Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
403         when Material='J'
404             then L_Pol < (select LPol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                           Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
405         when Material='K'
406             then L_Pol < (select LPol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                           Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
407         when Material='L'
408             then L_Pol < (select LPol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                           Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
409         when Material='M'
410             then L_Pol < (select LPol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                           Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
411         when Material='N'
412             then L_CQ < (select LCQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                           Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
413     end);
414
415
416     update dbamorfo_20160223
417     set NAO_CONFORME=1, A_alto=1
418     where (Silo_Prod like '%M')
419     AND (case
420         when Material='A'
421             then A_Pol > (select APol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
                           Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)

```

```

422     when Material='B'
423         then A_Pol > (select APol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
424     when Material='C'
425         then A_CQ > (select ACQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
426     when Material='D'
427         then A_CQ > (select ACQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
428     when Material='E'
429         then A_CQ > (select ACQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
430     when Material='F'
431         then A_CQ > (select ACQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
432     when Material='G' -- este tem de ser com os dados do polimero, nao
                        foram encontrados limites no ficheiro da qualidade
433         then A_Pol > (select APol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
434     when Material='H'
435         then A_CQ > (select ACQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
436     when Material='Mix'
437         then A_CQ > (select ACQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
438     when Material='I'
439         then A_Pol > (select APol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
440     when Material='J'
441         then A_Pol > (select APol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
442     when Material='K'
443         then A_Pol > (select APol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
444     when Material='L'
445         then A_Pol > (select APol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
446     when Material='M'
447         then A_Pol > (select APol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
448     when Material='N'
449         then A_CQ > (select ACQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
450     end);
451
452
453 update dbamorfo_20160223
454 set NAO_CONFORME=1, A_baixo=1
455 where (Silo_Prod like '%M')
456 AND (case

```

```

457     when Material='A'
458         then A_Pol < (select APol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
459     when Material='B'
460         then A_Pol < (select APol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
461     when Material='C'
462         then A_CQ < (select ACQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
463     when Material='D'
464         then A_CQ < (select ACQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
465     when Material='E'
466         then A_CQ < (select ACQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
467     when Material='F'
468         then A_CQ < (select ACQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
469     when Material='G' -- este tem de ser com os dados do polimero, nao
                        foram encontrados limites no ficheiro da qualidade
470         then A_Pol < (select APol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
471     when Material='H'
472         then A_CQ < (select ACQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
473     when Material='Mix'
474         then A_CQ < (select ACQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
475     when Material='I'
476         then A_Pol < (select APol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
477     when Material='J'
478         then A_Pol < (select APol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
479     when Material='K'
480         then A_Pol < (select APol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
481     when Material='L'
482         then A_Pol < (select APol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
483     when Material='M'
484         then A_Pol < (select APol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
485     when Material='N'
486         then A_CQ < (select ACQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
487 end);
488
489
490 update dbamorfo_20160223

```

```

491 set NAO_CONFORME=1, B_alto=1
492 where (Silo_Prod like '%M')
493 AND (case
494     when Material='A'
495         then B_Pol > (select BPol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
496             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
497     when Material='B'
498         then B_Pol > (select BPol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
499             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
500     when Material='C'
501         then B_CQ > (select BCQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
502             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
503     when Material='D'
504         then B_CQ > (select BCQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
505             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
506     when Material='E'
507         then B_CQ > (select BCQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
508             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
509     when Material='F'
510         then B_CQ > (select BCQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
511             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
512     when Material='G' -- este tem de ser com os dados do polimero, nao
513         foram encontrados limites no ficheiro da qualidade
514         then B_Pol > (select BPol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
515             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
516     when Material='H'
517         then B_CQ > (select BCQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
518             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
519     when Material='Mix'
520         then B_CQ > (select BCQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
521             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
522     when Material='I'
523         then B_Pol > (select BPol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
524             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
525     when Material='J'
526         then B_Pol > (select BPol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
527             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
528     when Material='K'
529         then B_Pol > (select BPol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
530             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
531     when Material='L'
532         then B_Pol > (select BPol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
533             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
534     when Material='M'
535         then B_Pol > (select BPol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
536             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
537     when Material='N'
538         then B_CQ > (select BCQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
539             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
540 end);

```

```

525
526
527 update dbamorfo_20160223
528 set NAO_CONFORME=1, B_baixo=1
529 where (Silo_Prod like '%M')
530 AND (case
531     when Material='A'
532         then B_Pol < (select BPol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
533             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
534     when Material='B'
535         then B_Pol < (select BPol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
536             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
537     when Material='C'
538         then B_CQ < (select BCQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
539             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
540     when Material='D'
541         then B_CQ < (select BCQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
542             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
543     when Material='E'
544         then B_CQ < (select BCQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
545             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
546     when Material='F'
547         then B_CQ < (select BCQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
548             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
549     when Material='G' -- este tem de ser com os dados do polimero, nao
550         foram encontrados limites no ficheiro da qualidade
551         then B_Pol < (select BPol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
552             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
553     when Material='H'
554         then B_CQ < (select BCQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
555             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
556     when Material='Mix'
557         then B_CQ < (select BCQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
558             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
559     when Material='I'
560         then B_Pol < (select BPol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
561             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
562     when Material='J'
563         then B_Pol < (select BPol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
564             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
565     when Material='K'
566         then B_Pol < (select BPol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
567             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
568     when Material='L'
569         then B_Pol < (select BPol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
570             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
571     when Material='M'
572         then B_Pol < (select BPol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
573             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
574     when Material='N'

```



```
560         then B_CQ < (select BCQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
561             Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material)
562     end);
563
564     update dbamorfo_20160223
565     set NAO_CONFORME=1, IV_alto=1
566     where (Silo_Prod like '%M') AND IV > (select IV_max from amorfo_specs
567         where amorfo_specs.Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material);
568
569     update dbamorfo_20160223
570     set NAO_CONFORME=1, IV_baixo=1
571     where (Silo_Prod like '%M') AND IV < (select IV_min from amorfo_specs
572         where amorfo_specs.Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material);
573
574     update dbamorfo_20160223
575     set NAO_CONFORME=1, CEG_alto=1
576     where (Silo_Prod like '%M') AND CEG > (select CEG_max from amorfo_specs
577         where amorfo_specs.Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material);
578
579     update dbamorfo_20160223
580     set NAO_CONFORME=1, CEG_baixo=1
581     where (Silo_Prod like '%M') AND CEG < (select CEG_min from amorfo_specs
582         where amorfo_specs.Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material);
583
584     update dbamorfo_20160223
585     set NAO_CONFORME=1, DEG_alto=1
586     where (Silo_Prod like '%M') AND DEG > (select DEG_max from amorfo_specs
587         where amorfo_specs.Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material);
588
589     update dbamorfo_20160223
590     set NAO_CONFORME=1, DEG_baixo=1
591     where (Silo_Prod like '%M') AND DEG < (select DEG_min from amorfo_specs
592         where amorfo_specs.Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material);
593
594     update dbamorfo_20160223
595     set NAO_CONFORME=1, NPG_alto=1
596     where (Silo_Prod like '%M') AND NPG > (select NPG_max from amorfo_specs
597         where amorfo_specs.Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material);
598
599     update dbamorfo_20160223
600     set NAO_CONFORME=1, NPG_baixo=1
```

APÊNDICE B. CÓDIGOS SQL PARA TRATAMENTO E CONSULTA DE DADOS

```
601 where (Silo_Prod like '%M') AND NPG < (select NPG_min from amorfo_specs
      where amorfo_specs.Nome_Prod=dbamorfo_20160223.material);
602
603
604 update dbamorfo_20160223
605 set NAO_CONFORME=1, Tf_alto=1
606 where (Silo_Prod like '%M') and Tf > (select Tf_max from amorfo_specs where
      dbamorfo_20160223.Material=amorfo_specs.Nome_Prod);
607
608
609 update dbamorfo_20160223
610 set NAO_CONFORME=1, Tf_baixo=1
611 where (Silo_Prod like '%M') and Tf < (select Tf_min from amorfo_specs where
      dbamorfo_20160223.Material=amorfo_specs.Nome_Prod);
612
613
614 update dbamorfo_20160223
615 set NAO_CONFORME=1, Tc_alto=1
616 where (Silo_Prod like '%M') and Tc > (select Tc_max from amorfo_specs where
      dbamorfo_20160223.Material=amorfo_specs.Nome_Prod);
617
618
619 update dbamorfo_20160223
620 set NAO_CONFORME=1, Tc_baixo=1
621 where (Silo_Prod like '%M') and Tc < (select Tc_min from amorfo_specs where
      dbamorfo_20160223.Material=amorfo_specs.Nome_Prod);
622
623
624 update dbamorfo_20160223
625 set NAO_CONFORME=1, Tg_alto=1
626 where (Silo_Prod like '%M') and Tg > (select Tg_max from amorfo_specs where
      dbamorfo_20160223.Material=amorfo_specs.Nome_Prod);
627
628
629 update dbamorfo_20160223
630 set NAO_CONFORME=1, Tg_baixo=1
631 where (Silo_Prod like '%M') and Tg < (select Tg_min from amorfo_specs where
      dbamorfo_20160223.Material=amorfo_specs.Nome_Prod);
632
633
634 update dbamorfo_20160223
635 set Tamanho_alto=1, NAO_CONFORME=1
636 where (Silo_Prod like '%M') and Tam_grao_Pol > (select Tamanho_max from
      amorfo_specs where dbamorfo_20160223.Material=amorfo_specs.Nome_Prod);
637
638
639 update dbamorfo_20160223
640 set Tamanho_baixo=1, NAO_CONFORME=1
```

```

641 where (Silo_Prod like '%M') and (Tam_grao_Pol>0 and Tam_grao_Pol < (select
      Tamanho_min from amorfo_specs where dbamorfo_20160223.Material=
      amorfo_specs.Nome_Prod));
642
643
644 UPDATE dbamorfo_20160223
645 set NAO_CONFORME=1, haze=1
646 where (Silo_Prod like '%M')
647 AND (UPPER(obs) like UPPER("%haze%"));
648
649
650 UPDATE dbamorfo_20160223
651 set NAO_CONFORME=1, specks=1
652 where (Silo_Prod like '%M')
653 AND Placas_Pol NOT like "0" AND Placas_Pol NOT like "1*" AND Placas_Pol
      NOT like "2*";
654
655
656 UPDATE dbamorfo_20160223
657 set NAO_CONFORME=1, humidade=1
658 where (Silo_Prod like '%M')
659 AND (UPPER(obs) like UPPER("%humid%"));
660
661
662 UPDATE dbamorfo_20160223
663 set NAO_CONFORME=1, corte_irregular=1
664 where (Silo_Prod like '%M')
665 AND (UPPER(obs) like (UPPER("%grosso%")) OR UPPER(obs) like UPPER("%cort%")
      );

```

Listagem B.2: Sinalização das cargas não-conformes que não foram segregadas

```

1  -- codigo para marcacao das cargas nao conformes que nao foram segregadas
2
3  update dbamorfo_201L223
4  set NAO_CONFORME=2, L_alto=2
5  where (Eurobine2 is NULL AND Silo_Prod not like '%M')
6  AND (case
7      when Material='A'
8          then L_Pol > (select LPol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
              Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
9      when Material='B'
10         then L_Pol > (select LPol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
              Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
11     when Material='C'
12         then L_CQ > (select LCQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
              Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
13     when Material='D'
14         then L_CQ > (select LCQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
              Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)

```

```

15      when Material='E'
16      then L_CQ > (select LCQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
17                     Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
18      when Material='F'
19      then L_CQ > (select LCQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
20                     Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
21      when Material='G' -- este tem de ser com os dados do polimero, nao
22                        foram encontrados limites no ficheiro da qualidade
23      then L_Pol > (select LPol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
24                     Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
25      when Material='H'
26      then L_CQ > (select LCQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
27                     Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
28      when Material='Mix'
29      then L_CQ > (select LCQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
30                     Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
31      when Material='I'
32      then L_Pol > (select LPol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
33                     Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
34      when Material='J'
35      then L_Pol > (select LPol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
36                     Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
37      when Material='K'
38      then L_Pol > (select LPol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
39                     Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
40      when Material='RTL'
41      then L_Pol > (select LPol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
42                     Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
43      when Material='M'
44      then L_Pol > (select LPol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
45                     Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
46      when Material='M A'
47      then L_CQ > (select LCQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
48                     Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
49      end);

update dbamorfo_201L223
set NAO_CONFORME=2, L_baixo=2
where (Eurobine2 is NULL AND Silo_Prod not like '%M')
AND (case
      when Material='A'
      then L_Pol < (select LPol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                     Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
      when Material='B'
      then L_Pol < (select LPol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                     Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
      when Material='C'
      then L_CQ < (select LCQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                     Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)

```

```

50     when Material='D'
51         then L_CQ < (select LCQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                    Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
52     when Material='E'
53         then L_CQ < (select LCQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                    Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
54     when Material='F'
55         then L_CQ < (select LCQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                    Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
56     when Material='G' -- este tem de ser com os dados do polimero, nao
                    foram encontrados limites no ficheiro da qualidade
57         then L_Pol < (select LPol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                    Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
58     when Material='H'
59         then L_CQ < (select LCQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                    Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
60     when Material='Mix'
61         then L_CQ < (select LCQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                    Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
62     when Material='I'
63         then L_Pol < (select LPol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                    Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
64     when Material='J'
65         then L_Pol < (select LPol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                    Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
66     when Material='K'
67         then L_Pol < (select LPol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                    Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
68     when Material='RTL'
69         then L_Pol < (select LPol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                    Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
70     when Material='M'
71         then L_Pol < (select LPol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                    Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
72     when Material='M A'
73         then L_CQ < (select LCQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
                    Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
74     end);
75
76
77     update dbamorfo_201L223
78     set NAO_CONFORME=2, A_alto=2
79     where (Eurobine2 is NULL AND Silo_Prod not like '%M')
80     AND (case
81         when Material='A'
82             then A_Pol > (select APol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
83         when Material='B'
84             then A_Pol > (select APol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)

```

```

85      when Material='C'
86      then A_CQ > (select ACQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
      Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
87      when Material='D'
88      then A_CQ > (select ACQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
      Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
89      when Material='E'
90      then A_CQ > (select ACQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
      Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
91      when Material='F'
92      then A_CQ > (select ACQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
      Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
93      when Material='G' -- este tem de ser com os dados do polimero, nao
      foram encontrados limites no ficheiro da qualidade
94      then A_Pol > (select APol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
      Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
95      when Material='H'
96      then A_CQ > (select ACQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
      Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
97      when Material='Mix'
98      then A_CQ > (select ACQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
      Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
99      when Material='I'
100     then A_Pol > (select APol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
      Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
101     when Material='J'
102     then A_Pol > (select APol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
      Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
103     when Material='K'
104     then A_Pol > (select APol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
      Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
105     when Material='RTL'
106     then A_Pol > (select APol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
      Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
107     when Material='M'
108     then A_Pol > (select APol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
      Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
109     when Material='M A'
110     then A_CQ > (select ACQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
      Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
111 end);
112
113
114 update dbamorfo_201L223
115 set NAO_CONFORME=2, A_baixo=2
116 where (Eurobine2 is NULL AND Silo_Prod not like '%M')
117 AND (case
118     when Material='A'
119     then A_Pol < (select APol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
      Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)

```

```

120     when Material='B'
121         then A_Pol < (select APol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
122             Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
123     when Material='C'
124         then A_CQ < (select ACQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
125             Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
126     when Material='D'
127         then A_CQ < (select ACQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
128             Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
129     when Material='E'
130         then A_CQ < (select ACQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
131             Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
132     when Material='F'
133         then A_CQ < (select ACQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
134             Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
135     when Material='G' -- este tem de ser com os dados do polimero, nao
136         foram encontrados limites no ficheiro da qualidade
137         then A_Pol < (select APol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
138             Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
139     when Material='H'
140         then A_CQ < (select ACQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
141             Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
142     when Material='Mix'
143         then A_CQ < (select ACQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
144             Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
145     when Material='I'
146         then A_Pol < (select APol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
147             Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
148     when Material='J'
149         then A_Pol < (select APol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
150             Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
151     when Material='K'
152         then A_Pol < (select APol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
153             Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
154     when Material='RTL'
155         then A_Pol < (select APol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
156             Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
157     when Material='M'
158         then A_Pol < (select APol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
159             Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
160     when Material='M A'
161         then A_CQ < (select ACQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
162             Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
163 end);
164
165 update dbamorfo_201L223
166 set NAO_CONFORME=2, B_alto=2
167 where (Eurobine2 is NULL AND Silo_Prod not like '%M')
168 AND (case

```

```

155     when Material='A'
156         then B_Pol > (select BPol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
157     when Material='B'
158         then B_Pol > (select BPol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
159     when Material='C'
160         then B_CQ > (select BCQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
161     when Material='D'
162         then B_CQ > (select BCQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
163     when Material='E'
164         then B_CQ > (select BCQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
165     when Material='F'
166         then B_CQ > (select BCQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
167     when Material='G' -- este tem de ser com os dados do polimero, nao
                        foram encontrados limites no ficheiro da qualidade
168         then B_Pol > (select BPol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
169     when Material='H'
170         then B_CQ > (select BCQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
171     when Material='Mix'
172         then B_CQ > (select BCQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
173     when Material='I'
174         then B_Pol > (select BPol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
175     when Material='J'
176         then B_Pol > (select BPol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
177     when Material='K'
178         then B_Pol > (select BPol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
179     when Material='RTL'
180         then B_Pol > (select BPol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
181     when Material='M'
182         then B_Pol > (select BPol_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
183     when Material='M A'
184         then B_CQ > (select BCQ_max from amorfo_specs where amorfo_specs.
                        Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
185 end);
186
187
188 update dbamorfo_201L223

```



```

189 set NAO_CONFORME=2, B_baixo=2
190 where (Eurobine2 is NULL AND Silo_Prod not like '%M')
191 AND (case
192     when Material='A'
193         then B_Pol < (select BPol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
194             Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
195     when Material='B'
196         then B_Pol < (select BPol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
197             Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
198     when Material='C'
199         then B_CQ < (select BCQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
200             Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
201     when Material='D'
202         then B_CQ < (select BCQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
203             Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
204     when Material='E'
205         then B_CQ < (select BCQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
206             Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
207     when Material='F'
208         then B_CQ < (select BCQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
209             Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
210     when Material='G' -- este tem de ser com os dados do polimero, nao
211         foram encontrados limites no ficheiro da qualidade
212         then B_Pol < (select BPol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
213             Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
214     when Material='H'
215         then B_CQ < (select BCQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
216             Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
217     when Material='Mix'
218         then B_CQ < (select BCQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
219             Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
220     when Material='I'
221         then B_Pol < (select BPol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
222             Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
223     when Material='J'
224         then B_Pol < (select BPol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
225             Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
226     when Material='K'
227         then B_Pol < (select BPol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
228             Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
229     when Material='RTL'
230         then B_Pol < (select BPol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
231             Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
232     when Material='M'
233         then B_Pol < (select BPol_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
234             Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
235     when Material='M A'
236         then B_CQ < (select BCQ_min from amorfo_specs where amorfo_specs.
237             Nome_Prod=dbamorfo_201L223.material)
238 end);

```

APÊNDICE B. CÓDIGOS SQL PARA TRATAMENTO E CONSULTA DE DADOS

```
223
224
225 update dbamorfo_201L223
226 set NAO_CONFORME=2, IV_alto=2
227 where (Eurobine2 is NULL AND Silo_Prod not like '%M') AND IV > (select
      IV_max from amorfo_specs where amorfo_specs.Nome_Prod=dbamorfo_201L223.
      material);
228
229
230 update dbamorfo_201L223
231 set NAO_CONFORME=2, IV_baixo=2
232 where (Eurobine2 is NULL AND Silo_Prod not like '%M') AND IV < (select
      IV_min from amorfo_specs where amorfo_specs.Nome_Prod=dbamorfo_201L223.
      material);
233
234
235 update dbamorfo_201L223
236 set NAO_CONFORME=2, CEG_alto=2
237 where (Eurobine2 is NULL AND Silo_Prod not like '%M') AND CEG > (select
      CEG_max from amorfo_specs where amorfo_specs.Nome_Prod=dbamorfo_201L223.
      material);
238
239
240 update dbamorfo_201L223
241 set NAO_CONFORME=2, CEG_baixo=2
242 where (Eurobine2 is NULL AND Silo_Prod not like '%M') AND CEG < (select
      CEG_min from amorfo_specs where amorfo_specs.Nome_Prod=dbamorfo_201L223.
      material);
243
244
245 update dbamorfo_201L223
246 set NAO_CONFORME=2, DEG_alto=2
247 where (Eurobine2 is NULL AND Silo_Prod not like '%M') AND DEG > (select
      DEG_max from amorfo_specs where amorfo_specs.Nome_Prod=dbamorfo_201L223.
      material);
248
249
250 update dbamorfo_201L223
251 set NAO_CONFORME=2, DEG_baixo=2
252 where (Eurobine2 is NULL AND Silo_Prod not like '%M') AND DEG < (select
      DEG_min from amorfo_specs where amorfo_specs.Nome_Prod=dbamorfo_201L223.
      material);
253
254
255 update dbamorfo_201L223
256 set NAO_CONFORME=2, NPG_alto=2
257 where (Eurobine2 is NULL AND Silo_Prod not like '%M') AND NPG > (select
      NPG_max from amorfo_specs where amorfo_specs.Nome_Prod=dbamorfo_201L223.
      material);
258
```

```
259
260 update dbamorfo_201L223
261 set NAO_CONFORME=2, NPG_baixo=2
262 where (Eurobine2 is NULL AND Silo_Prod not like '%M') AND NPG < (select
      NPG_min from amorfo_specs where amorfo_specs.Nome_Prod=dbamorfo_201L223.
      material);
263
264
265 update dbamorfo_201L223
266 set NAO_CONFORME=2, Tf_alto=2
267 where (Eurobine2 is NULL AND Silo_Prod not like '%M') and Tf > (select
      Tf_max from amorfo_specs where dbamorfo_201L223.Material=amorfo_specs.
      Nome_Prod);
268
269
270 update dbamorfo_201L223
271 set NAO_CONFORME=2, Tf_baixo=2
272 where (Eurobine2 is NULL AND Silo_Prod not like '%M') and Tf < (select
      Tf_min from amorfo_specs where dbamorfo_201L223.Material=amorfo_specs.
      Nome_Prod);
273
274
275 update dbamorfo_201L223
276 set NAO_CONFORME=2, Tc_alto=2
277 where (Eurobine2 is NULL AND Silo_Prod not like '%M') and Tc > (select
      Tc_max from amorfo_specs where dbamorfo_201L223.Material=amorfo_specs.
      Nome_Prod);
278
279
280 update dbamorfo_201L223
281 set NAO_CONFORME=2, Tc_baixo=2
282 where (Eurobine2 is NULL AND Silo_Prod not like '%M') and Tc < (select
      Tc_min from amorfo_specs where dbamorfo_201L223.Material=amorfo_specs.
      Nome_Prod);
283
284
285 update dbamorfo_201L223
286 set NAO_CONFORME=2, Tg_alto=2
287 where (Eurobine2 is NULL AND Silo_Prod not like '%M') and Tg > (select
      Tg_max from amorfo_specs where dbamorfo_201L223.Material=amorfo_specs.
      Nome_Prod);
288
289
290 update dbamorfo_201L223
291 set NAO_CONFORME=2, Tg_baixo=2
292 where (Eurobine2 is NULL AND Silo_Prod not like '%M') and Tg < (select
      Tg_min from amorfo_specs where dbamorfo_201L223.Material=amorfo_specs.
      Nome_Prod);
293
294
```

APÊNDICE B. CÓDIGOS SQL PARA TRATAMENTO E CONSULTA DE DADOS

```
295 update dbamorfo_201L223
296 set Tamanho_alto=2, NAO_CONFORME=2
297 where (Eurobine2 is NULL AND Silo_Prod not like '%M') and Tam_grao_Pol > (
      select Tamanho_max from amorfo_specs where dbamorfo_201L223.Material=
      amorfo_specs.Nome_Prod);
298
299
300 update dbamorfo_201L223
301 set Tamanho_baixo=2, NAO_CONFORME=2
302 where (Eurobine2 is NULL AND Silo_Prod not like '%M') and (Tam_grao_Pol>0
      and Tam_grao_Pol < (select Tamanho_min from amorfo_specs where
      dbamorfo_201L223.Material=amorfo_specs.Nome_Prod));
303
304
305 UPDATE dbamorfo_201L223
306 set NAO_CONFORME=2, haze=2
307 where (Eurobine2 is NULL AND Silo_Prod not like '%M')
308 AND (UPPER(obs) like UPPER("%haze%"));
309
310
311 UPDATE dbamorfo_201L223
312 set NAO_CONFORME=2, specks=2
313 where (Eurobine2 is NULL AND Silo_Prod not like '%M')
314 AND Placas_Pol NOT like "0" AND Placas_Pol NOT like "1*" AND Placas_Pol
      NOT like "2*";
315
316
317 UPDATE dbamorfo_201L223
318 set NAO_CONFORME=2, humidade=2
319 where (Eurobine2 is NULL AND Silo_Prod not like '%M')
320 AND (UPPER(obs) like UPPER("%humid%"));
321
322
323 UPDATE dbamorfo_201L223
324 set NAO_CONFORME=2, corte_irregular=2
325 where (Eurobine2 is NULL AND Silo_Prod not like '%M')
326 AND (UPPER(obs) like (UPPER("%grosso%")) OR UPPER(obs) like UPPER("%cort%")
      );
```

B.2 Obtenção de dados para elaboração das tabelas presentes no capítulo 4

Listagem B.3: Consulta para realização da tabela 4.1

```
1 select NAO_CONFORME as 'P_INTERM 0=conforme,1=nao conforme segregado 2=
   nao conforme pass', count(*) as 'cargas', sum(Peso_carga) as 'Peso kg'
   from dbamorfo_20160223 where char_length(Material)<=4 and Material<>'
   Mix' group by NAO_CONFORME with rollup; -- apenas prod intermedio
2 select NAO_CONFORME as 'P_FINAL 0=conforme,1=nao conforme segregado 2=nao
   conforme pass', count(*) as 'cargas', sum(Peso_carga) as 'Peso kg'
   from dbamorfo_20160223 where char_length(Material)>4 or Material='Mix'
   group by NAO_CONFORME with rollup; -- apenas prod final
3 select NAO_CONFORME as 'P_TOTAL 0=conforme,1=nao conforme segregado 2=nao
   conforme pass', count(*) as 'cargas', sum(Peso_carga) as 'Peso kg'
   from dbamorfo_20160223 group by NAO_CONFORME with rollup; -- global
```

Listagem B.4: Consulta para obtenção das cargas não-conformes por linha

```
1 select Material, count(case when Linha_nr=1 then NAO_CONFORME else null
   end) as 'NAO_CONFORME Linha 1 numero de cargas',
2     count(case when Linha_nr=2 then NAO_CONFORME else null end) as '
   NAO_CONFORME Linha 2 numero de cargas',
3     count(case when Linha_nr=3 then NAO_CONFORME else null end) as '
   NAO_CONFORME Linha 3 numero de cargas',
4     count(case when Linha_nr=4 then NAO_CONFORME else null end) as '
   NAO_CONFORME Linha 4 numero de cargas',
5     count(case when Linha_nr=5 then NAO_CONFORME else null end) as '
   NAO_CONFORME Linha 5 numero de cargas',
6     count(case when Linha_nr=6 then NAO_CONFORME else null end) as '
   NAO_CONFORME Linha 6 numero de cargas',
7     count(case when Linha_nr=7 then NAO_CONFORME else null end) as '
   NAO_CONFORME Linha 7 numero de cargas'
8     from dbamorfo_20160223 group by Material
9     with rollup;
```

Listagem B.5: Consulta para obtenção das cargas não-conformes segregadas por linha

```
1 select Material, count(case when Linha_nr=1 then NAO_CONFORME else null
   end) as 'NAO_CONFORME segregado Linha 1 numero de cargas',
2     count(case when Linha_nr=2 then NAO_CONFORME else null end) as '
   NAO_CONFORME segregado Linha 2 numero de cargas',
3     count(case when Linha_nr=3 then NAO_CONFORME else null end) as '
   NAO_CONFORME segregado Linha 3 numero de cargas',
4     count(case when Linha_nr=4 then NAO_CONFORME else null end) as '
   NAO_CONFORME segregado Linha 4 numero de cargas',
5     count(case when Linha_nr=5 then NAO_CONFORME else null end) as '
   NAO_CONFORME segregado Linha 5 numero de cargas',
```

APÊNDICE B. CÓDIGOS SQL PARA TRATAMENTO E CONSULTA DE DADOS

```
6      count(case when Linha_nr=6 then NAO_CONFORME else null end) as '
      NAO_CONFORME segregado Linha 6 numero de cargas',
7      count(case when Linha_nr=7 then NAO_CONFORME else null end) as '
      NAO_CONFORME segregado Linha 7 numero de cargas'
8      from dbamorfo_20160223 where NAO_CONFORME=1 group by Material
9      with rollup;
```

Listagem B.6: Consulta para obtenção das cargas produzidas por cada linha

```
1      select Material, count(case when Linha_nr=1 then Peso_carga else null
      end) as 'Producao Linha 1 cargas',
2      count(case when Linha_nr=2 then Peso_carga else null end) as '
      Producao Linha 2 cargas',
3      count(case when Linha_nr=3 then Peso_carga else null end) as '
      Producao Linha 3 cargas',
4      count(case when Linha_nr=4 then Peso_carga else null end) as '
      Producao Linha 4 cargas',
5      count(case when Linha_nr=5 then Peso_carga else null end) as '
      Producao Linha 5 cargas',
6      count(case when Linha_nr=6 then Peso_carga else null end) as '
      Producao Linha 6 cargas',
7      count(case when Linha_nr=7 then Peso_carga else null end) as '
      Producao Linha 7 cargas'
8      from dbamorfo_20160223 group by Material
9      with rollup;
```

Listagem B.7: Consulta para obtenção dos tempos reacionais médios na linha 6

```
1      select TIPO as 'Material', avg(Tempo_Ester) as 'Tempo estrf medio', avg(
      Tempo__Polim) as 'Tempo plmrz medio', avg(Tempo_Extr) as 'Tempo extrusao
      medio', min(Tempo_Ester) as 'Tempo estrf min', min(Tempo__Polim) as '
      Tempo plmrz min', min(Tempo_Extr) as 'Tempo extrusao min', max(
      Tempo_Ester) as 'Tempo estrf max', max(Tempo__Polim) as 'Tempo plmrz max'
      , max(Tempo_Extr) as 'Tempo extrusao max'
2      from amorfo_antigo where Referencia like '6%' and (TIPO like 'BR35' OR TIPO
      like 'RT42' or TIPO like 'RT49')
3      group by Material
4      union
5      select Material, avg(Tempo_Ester) as 'Tempo estrf medio', avg(Tempo_Polim)
      as 'Tempo plmrz medio', avg(Tempo_Extr) as 'Tempo extrusao medio', min(
      Tempo_Ester) as 'Tempo estrf min', min(Tempo_Polim) as 'Tempo plmrz min'
      , min(Tempo_Extr) as 'Tempo extrusao min', max(Tempo_Ester) as 'Tempo
      estrf max', max(Tempo_Polim) as 'Tempo plmrz max', max(Tempo_Extr) as '
      Tempo extrusao max'
6      from dbamorfo_20160223 where Referencia like '6%'
7      group by Material;
```

B.3 Obtenção de dados para elaboração dos gráficos

Listagem B.8: Contagem dos defeitos por linha para elaboração dos diagramas de Pareto

```
1 | select Linha_nr, count(L_baixo) as 'L baixo',
2 | count(A_baixo) as 'a* baixo',
3 | count(A_alto) as 'a* alto',
4 | count(B_baixo) as 'b* baixo',
5 | count(B_alto) as 'b* alto',
6 | count(IV_baixo) as 'IV baixo',
7 | count(IV_alto) as 'IV alto',
8 | count(CEG_baixo) as 'CEG baixo',
9 | count(CEG_alto) as 'CEG alto',
10 | count(DEG_baixo) as 'DEG baixo',
11 | count(DEG_alto) as 'DEG alto',
12 | count(NPG_baixo) as 'NPG baixo',
13 | count(NPG_baixo) as 'NPG baixo',
14 | count(Tf_baixo) as 'Tf baixo',
15 | count(Tf_alto) as 'Tf alto',
16 | count(Tc_baixo) as 'Tc baixo',
17 | count(Tc_alto) as 'Tc alto',
18 | count(Tg_baixo) as 'Tg baixo',
19 | count(Tg_alto) as 'Tg alto',
20 | count(Tamanho_baixo) as 'Tamanho baixo',
21 | count(Tamanho_alto) as 'Tamanho alto',
22 | count(Specks) as 'Specks',
23 | count(Tonalidades) as 'Tonalidades',
24 | count(Haze) as 'Haze'
25 | from dbamorfo group by Linha_nr
26 | with rollup;
```




CARTAS DE PRÉ-CONTROLO

Neste apêndice estão incluídas as cartas de pré-controlo das cores (CIELAB), viscosidade intrínseca, teores em CEG, DEG e NPG, tempos de processo e pesos das cargas, agrupadas por produto e linha.

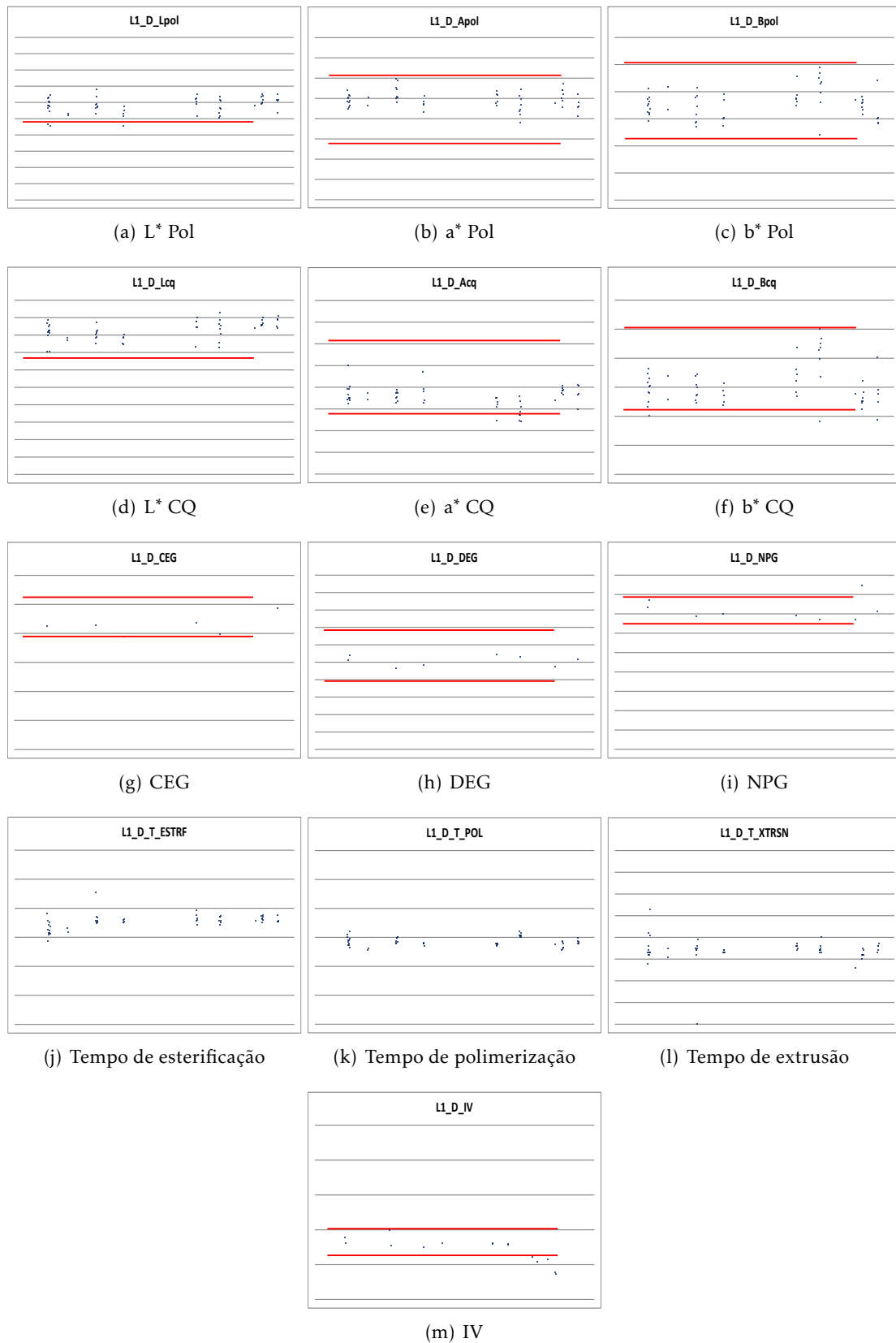


Figura C.1: Cartas de pré-controle para a produção de D na linha 1

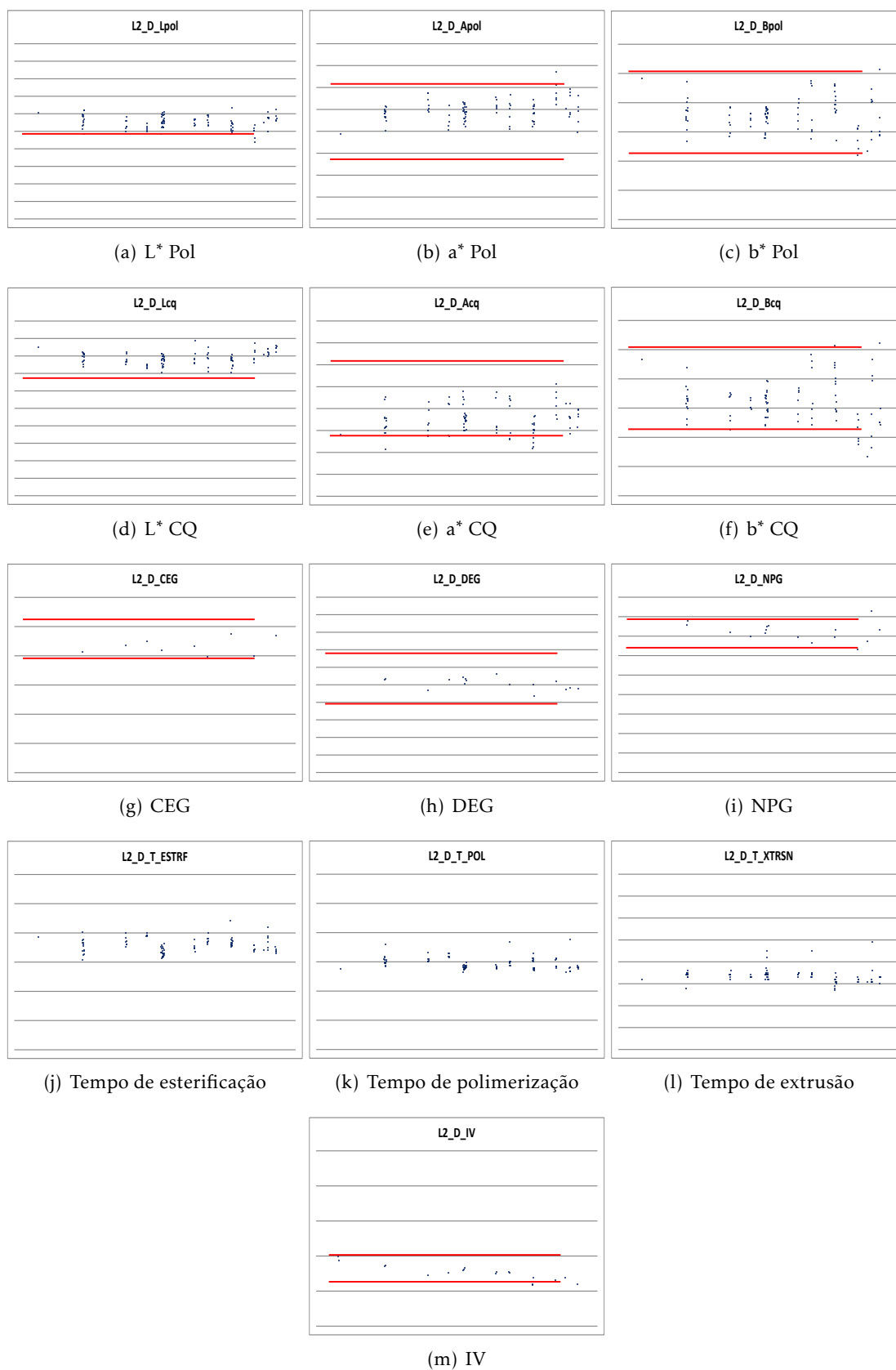


Figura C.2: Cartas de pré-controlo para a produção de D na linha 2

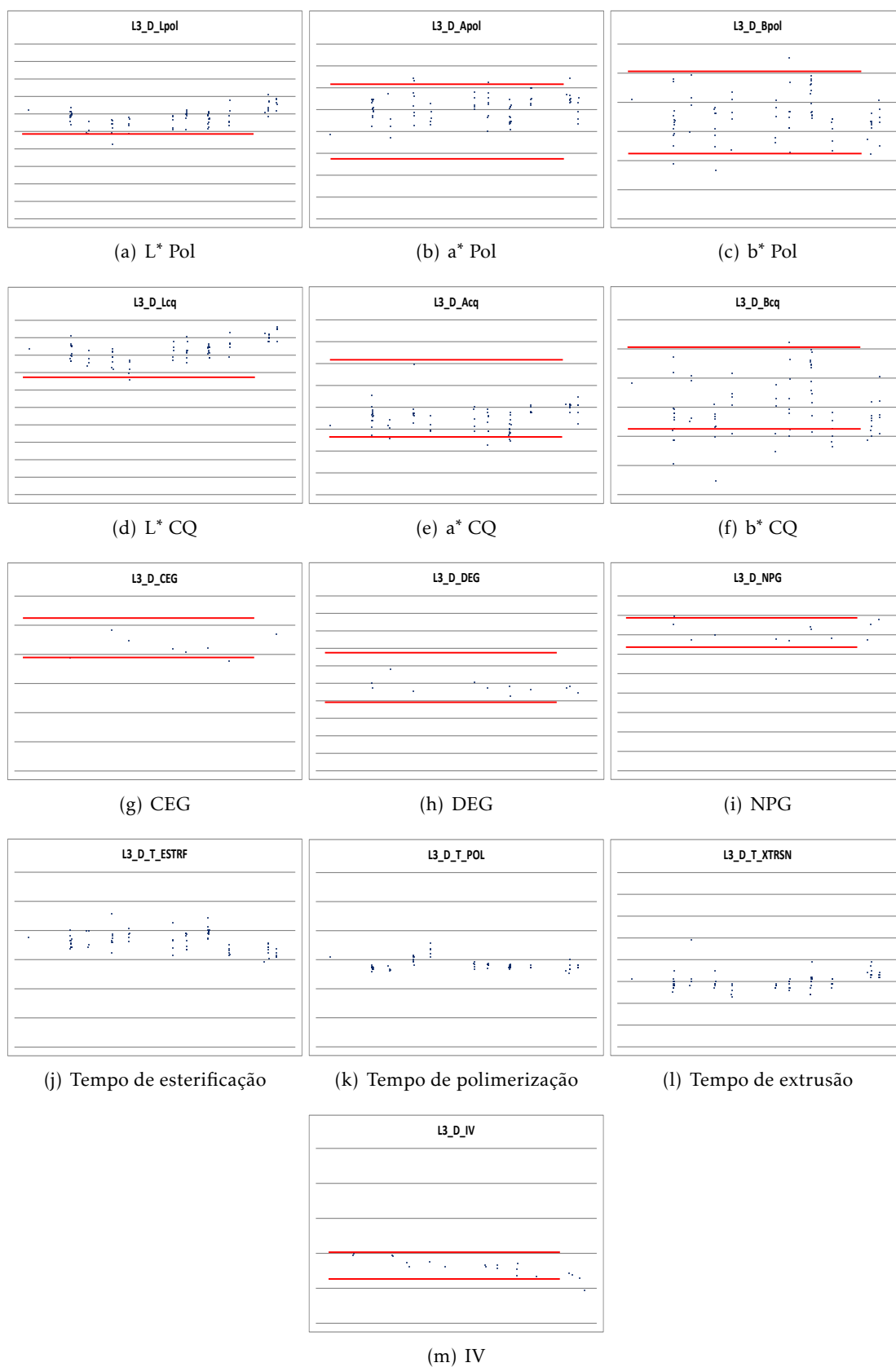


Figura C.3: Cartas de pré-controle para a produção de D na linha 3

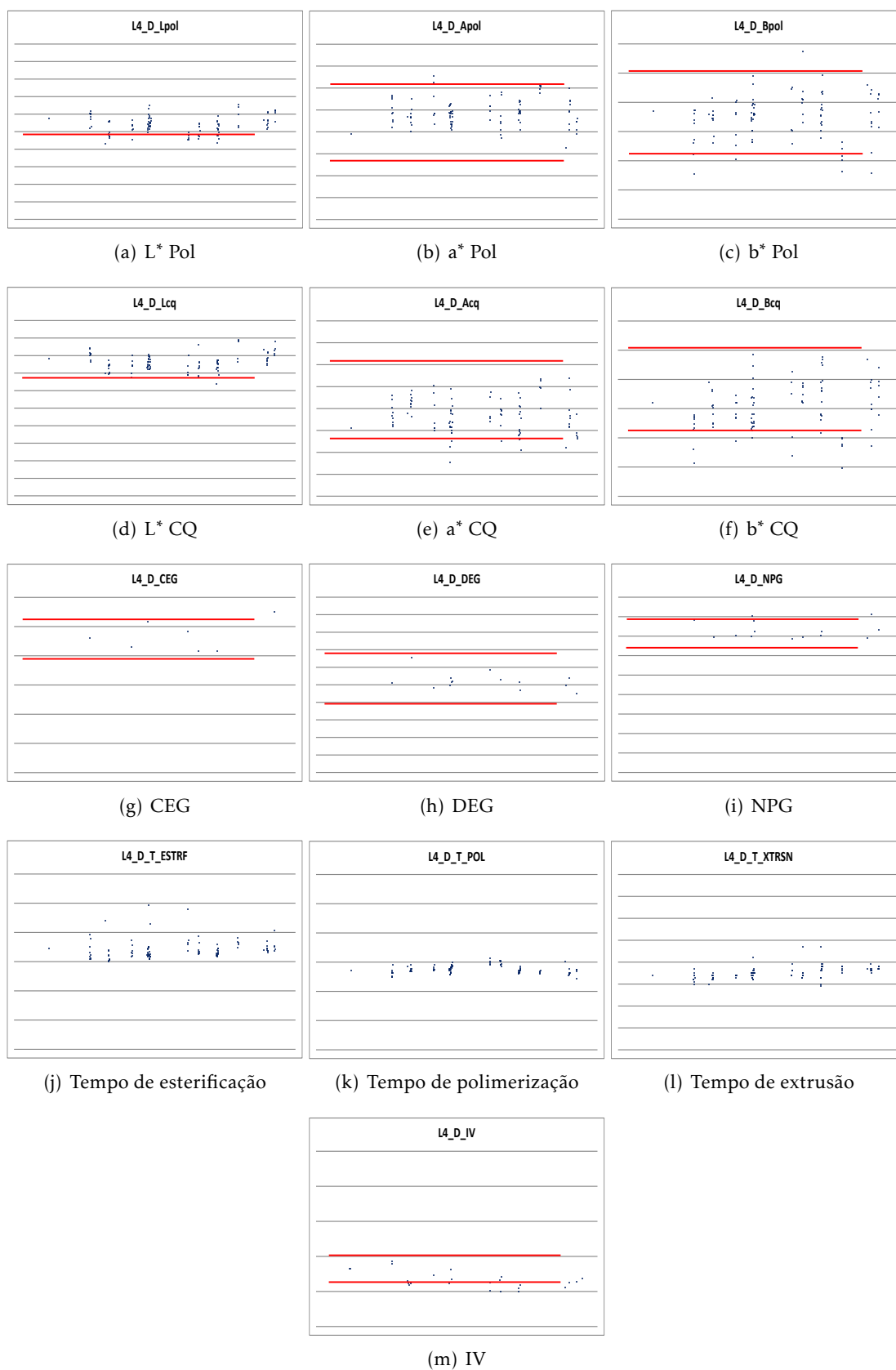


Figura C.4: Cartas de pré-controlo para a produção de D na linha 4

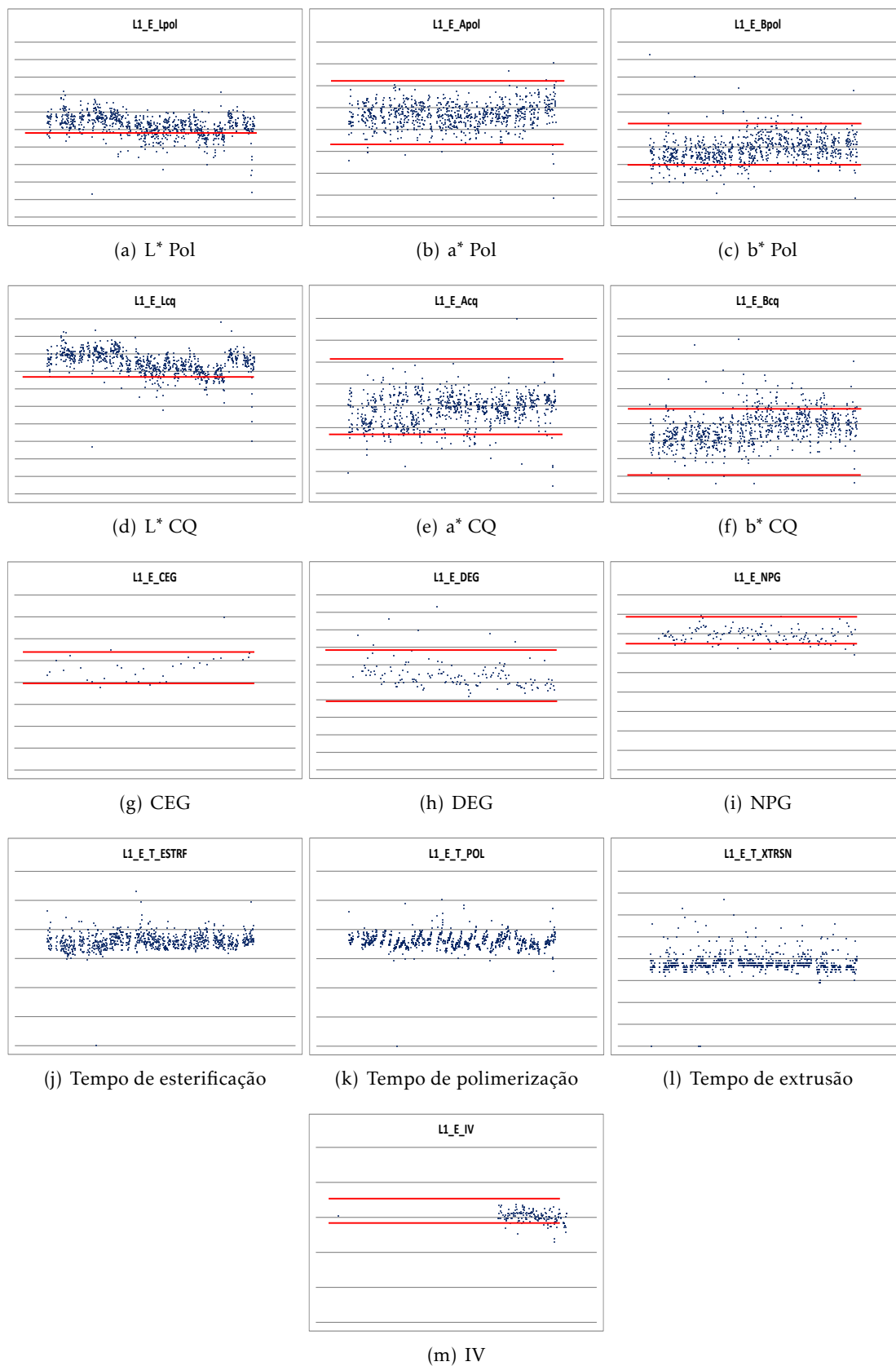


Figura C.5: Cartas de pré-controle para a produção de E na linha 1

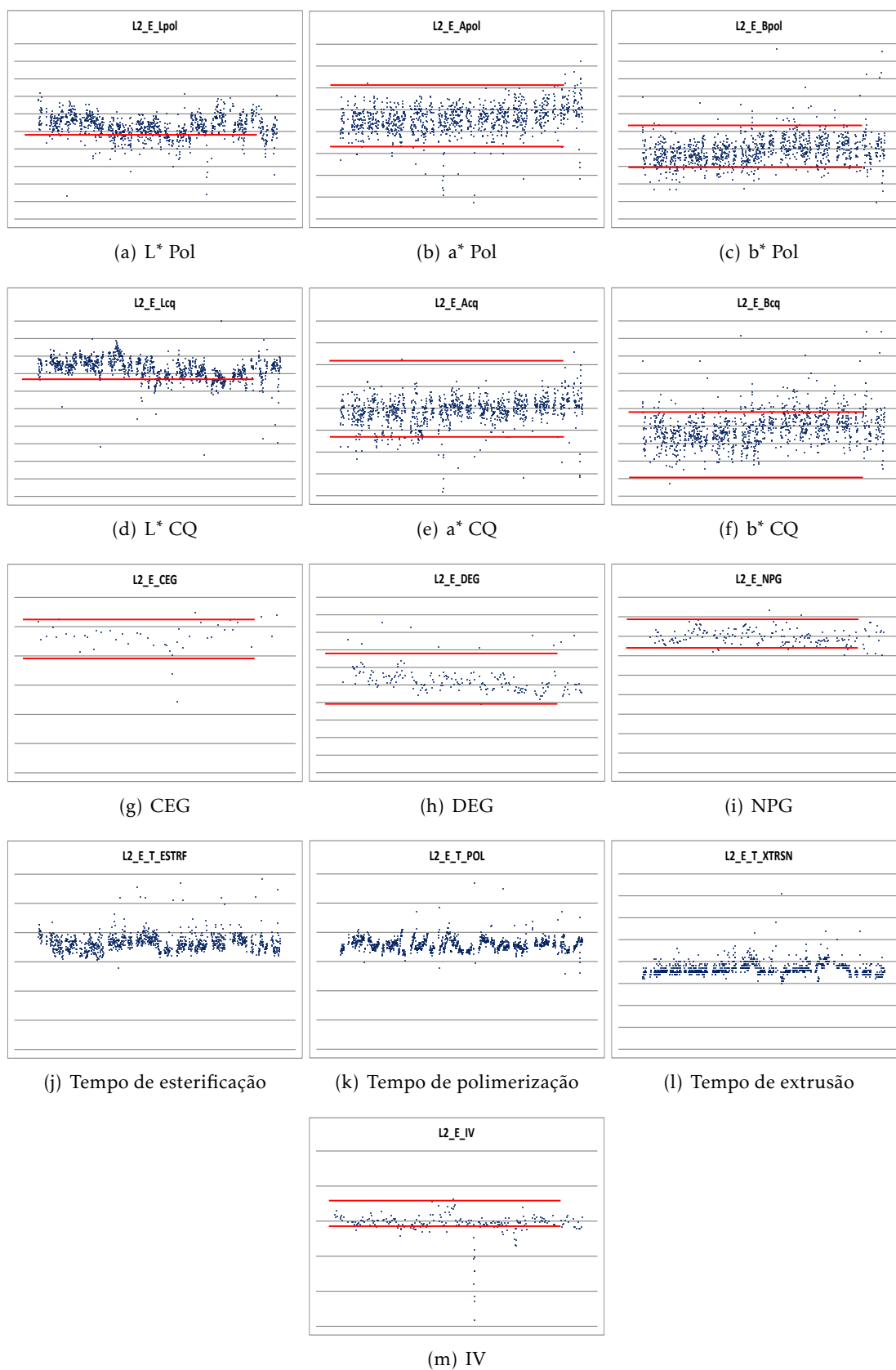


Figura C.6: Cartas de pré-controlo para a produção de E na linha 2

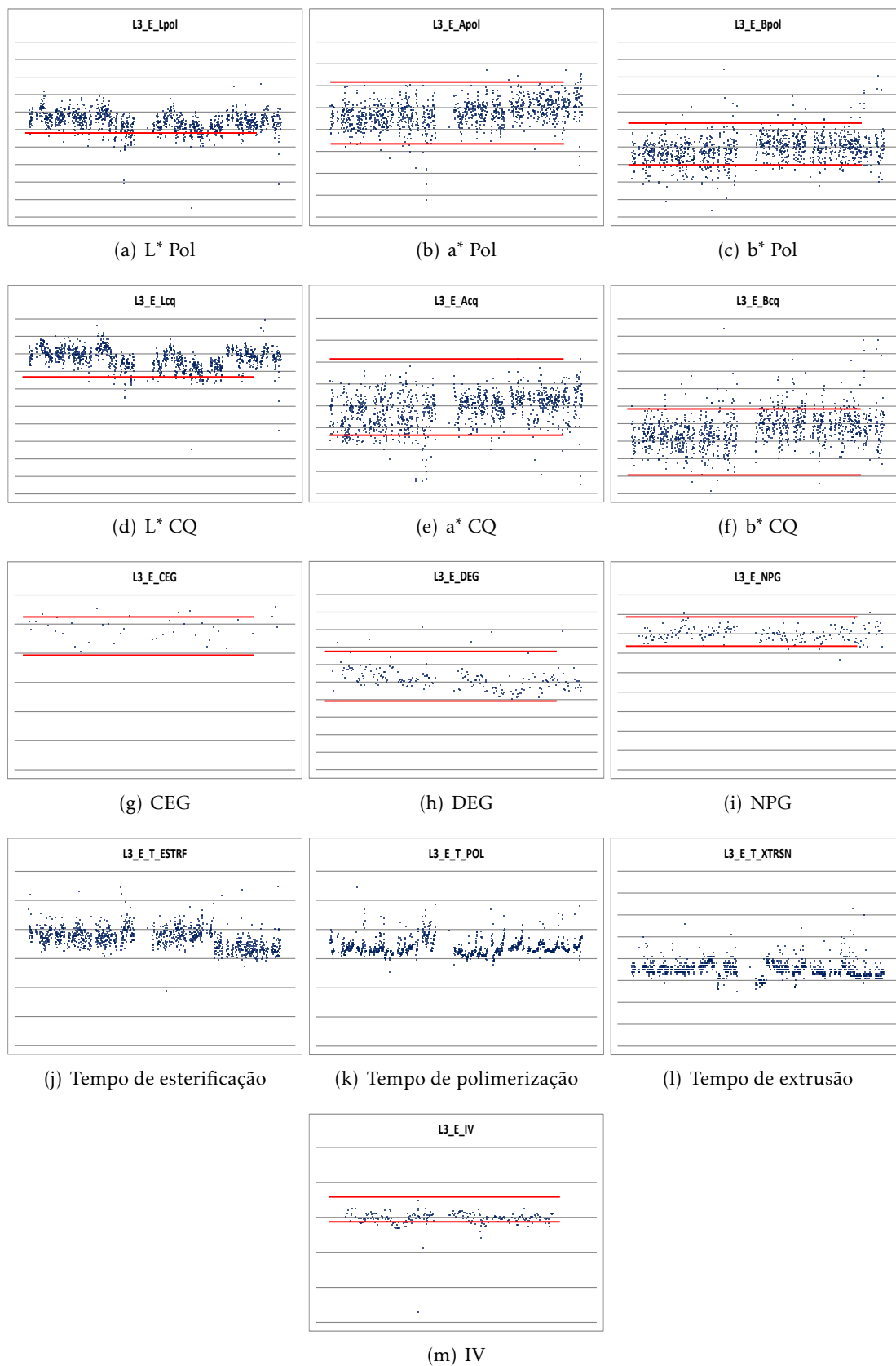


Figura C.7: Cartas de pré-controle para a produção de E na linha 3

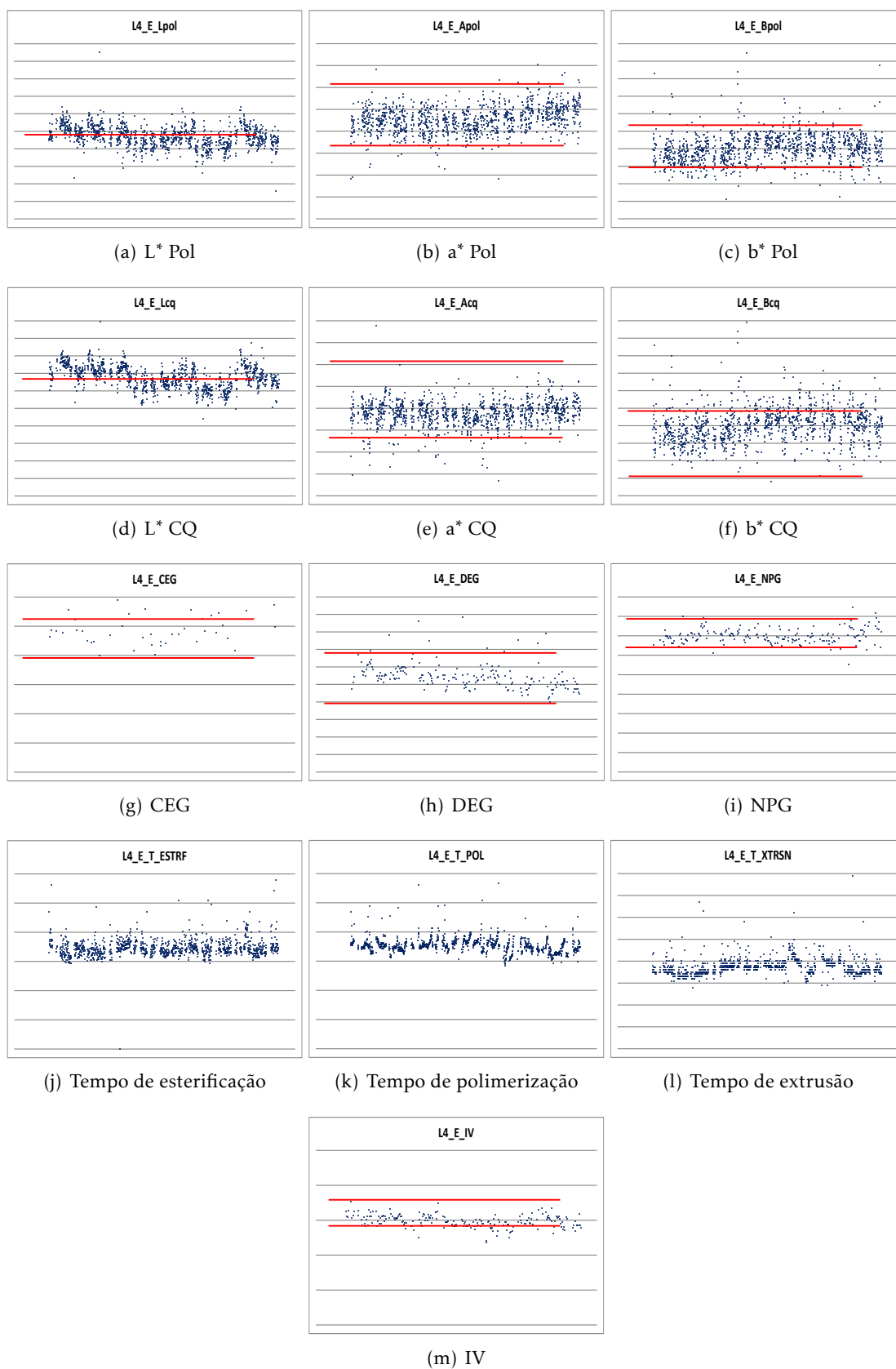


Figura C.8: Cartas de pré-controlo para a produção de E na linha 4

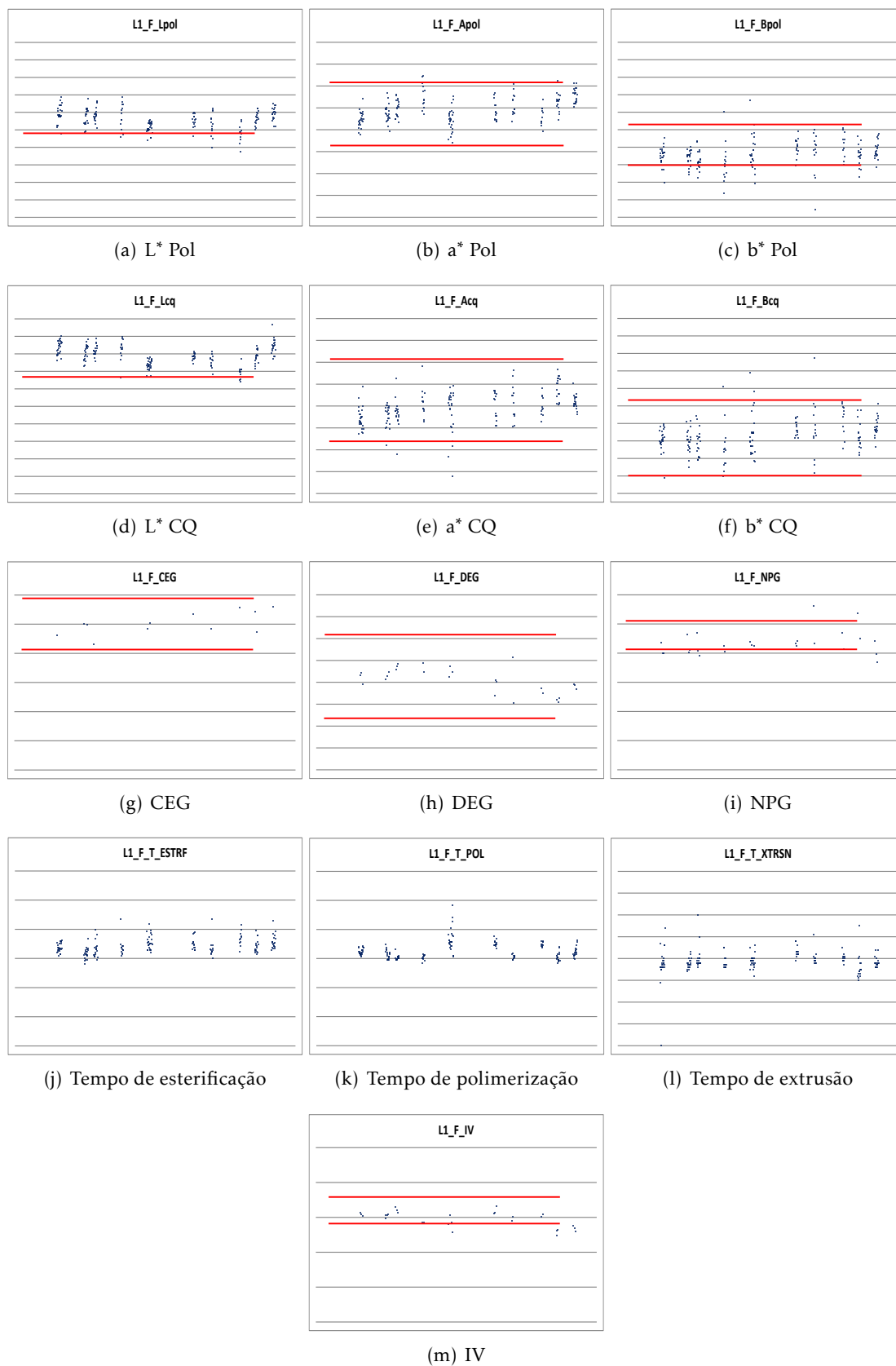


Figura C.9: Cartas de pré-controle para a produção de F na linha 1

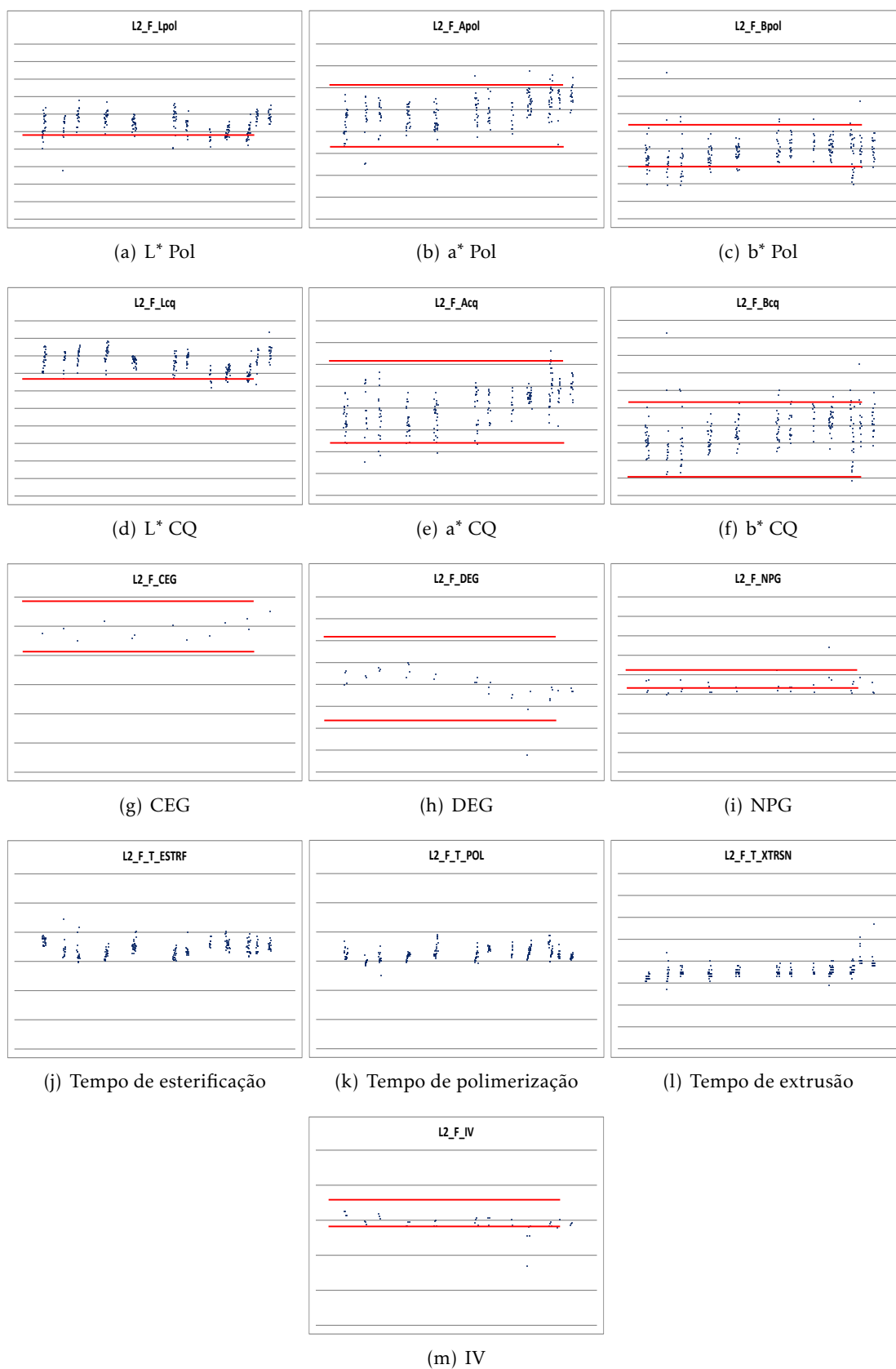


Figura C.10: Cartas de pré-controlo para a produção de F na linha 2

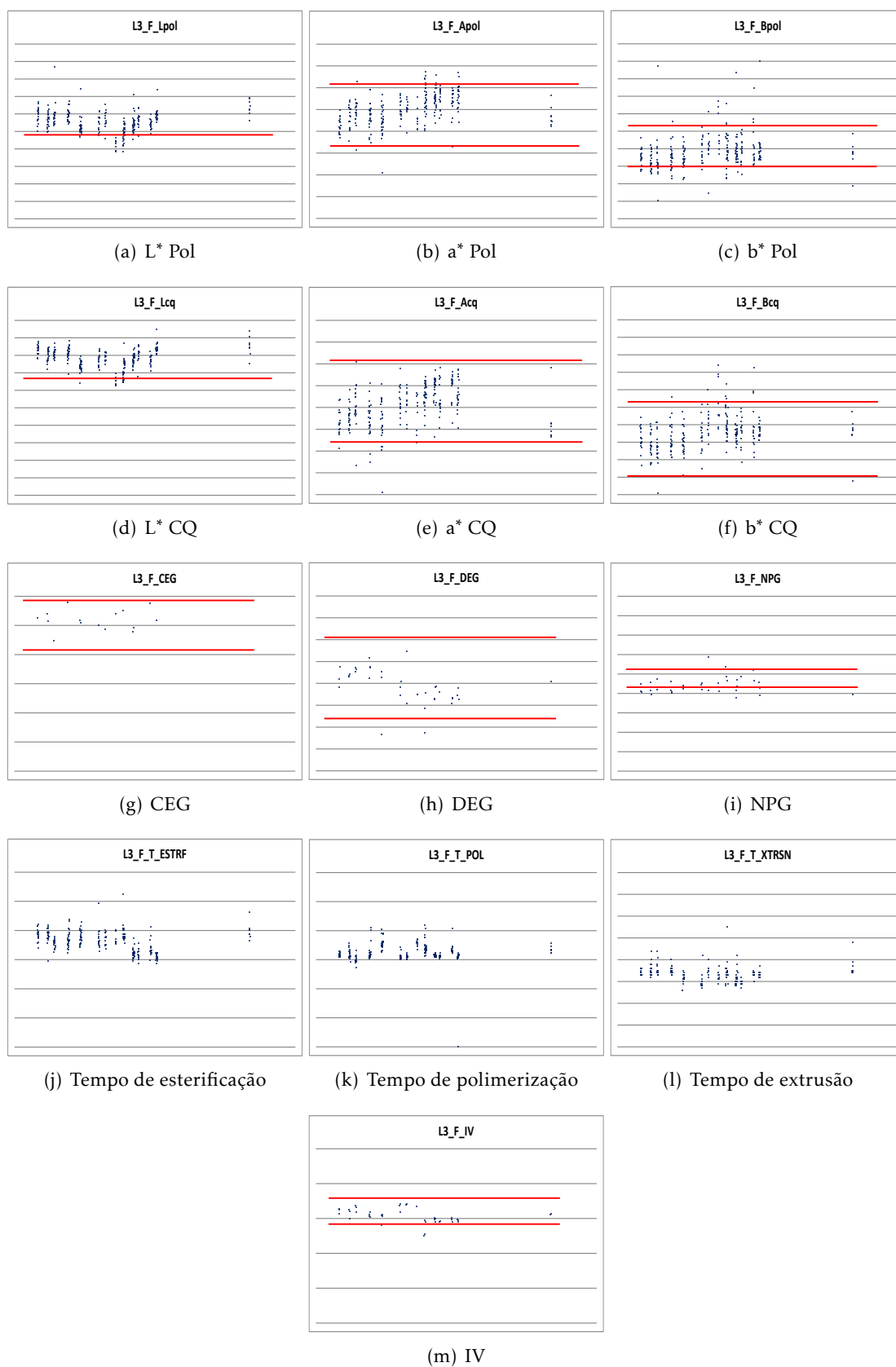


Figura C.11: Cartas de pré-controlo para a produção de F na linha 3

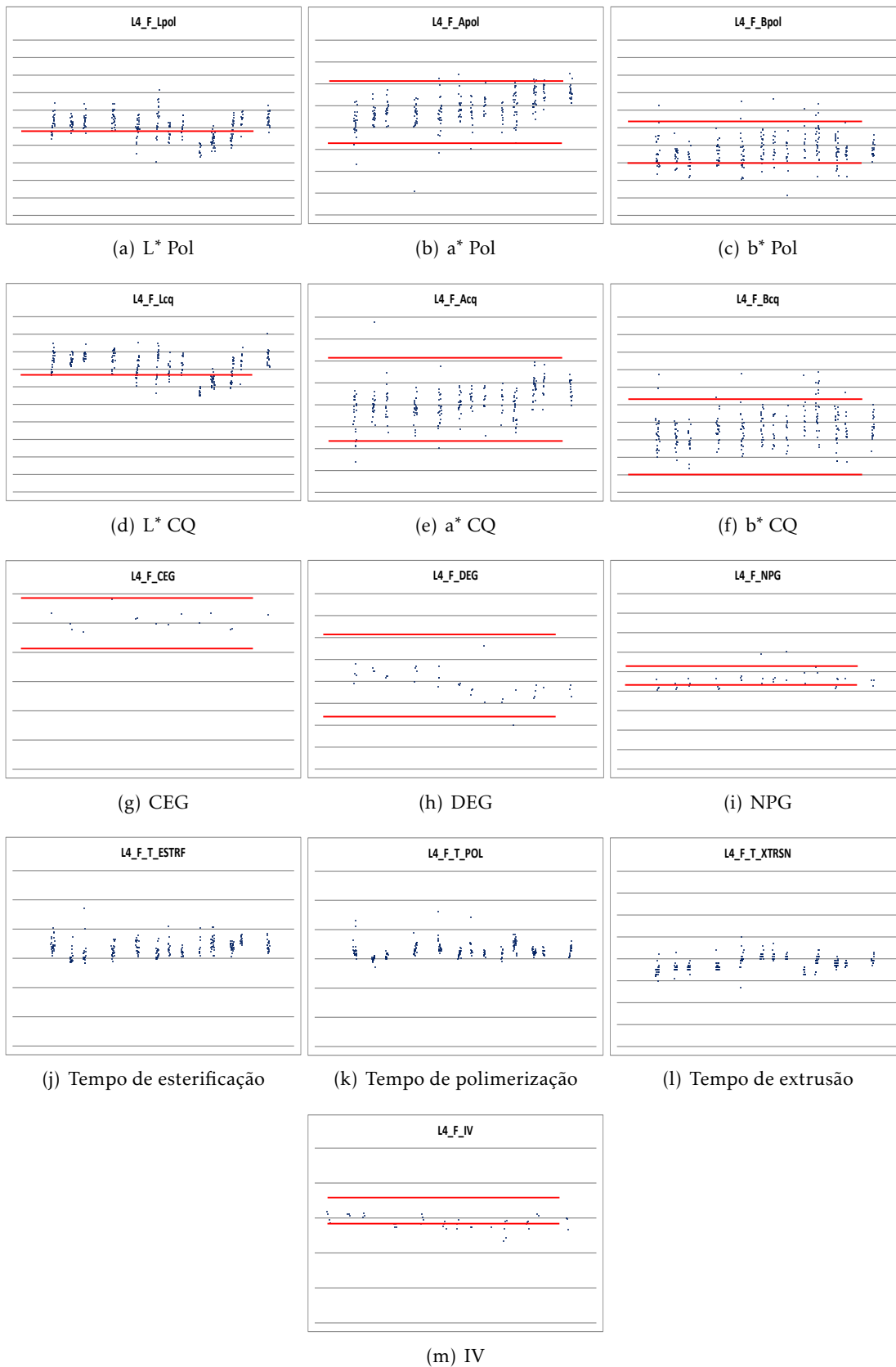


Figura C.12: Cartas de pré-controlo para a produção de F na linha 4

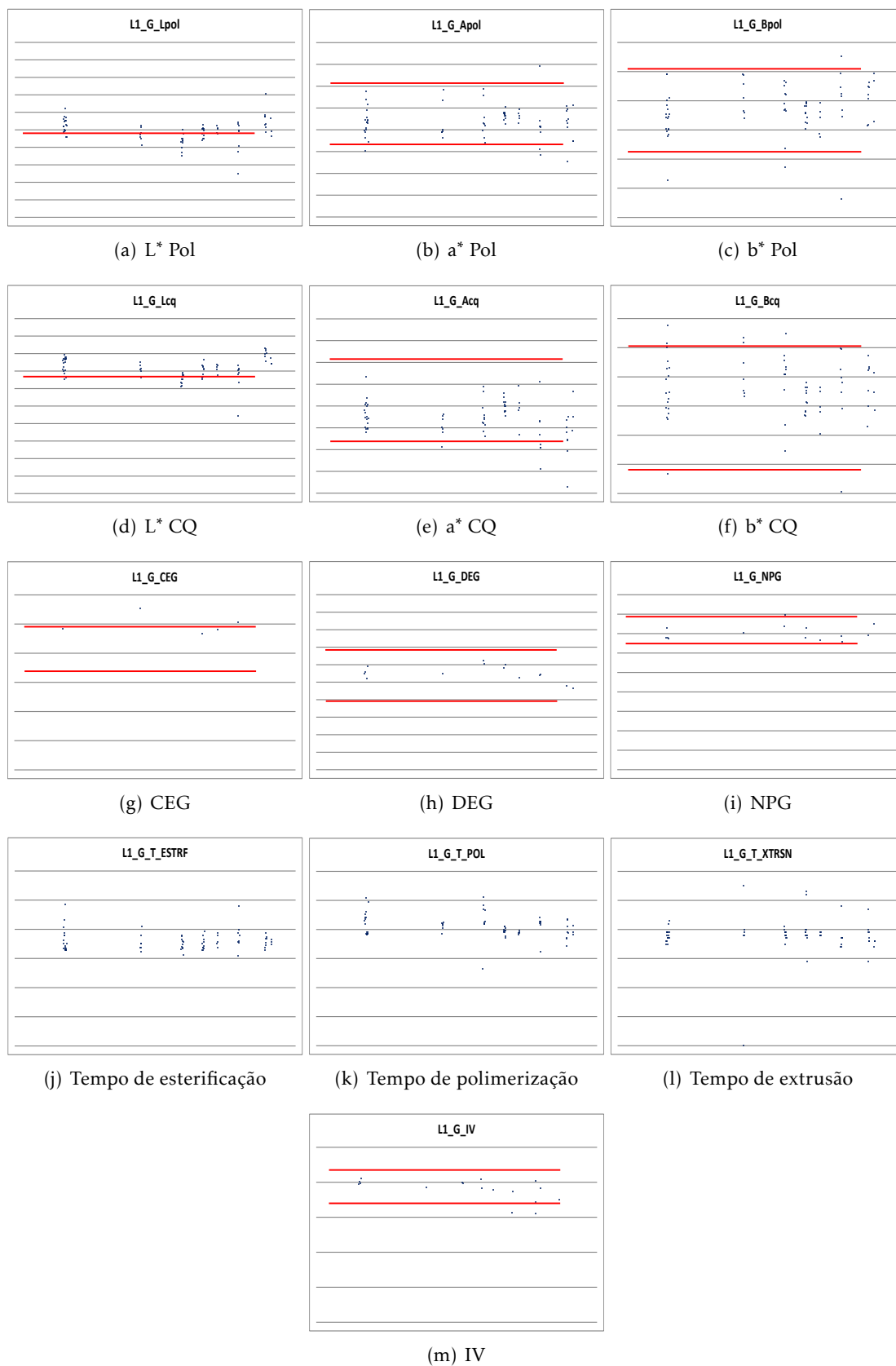


Figura C.13: Cartas de pré-controlo para a produção de G na linha 1

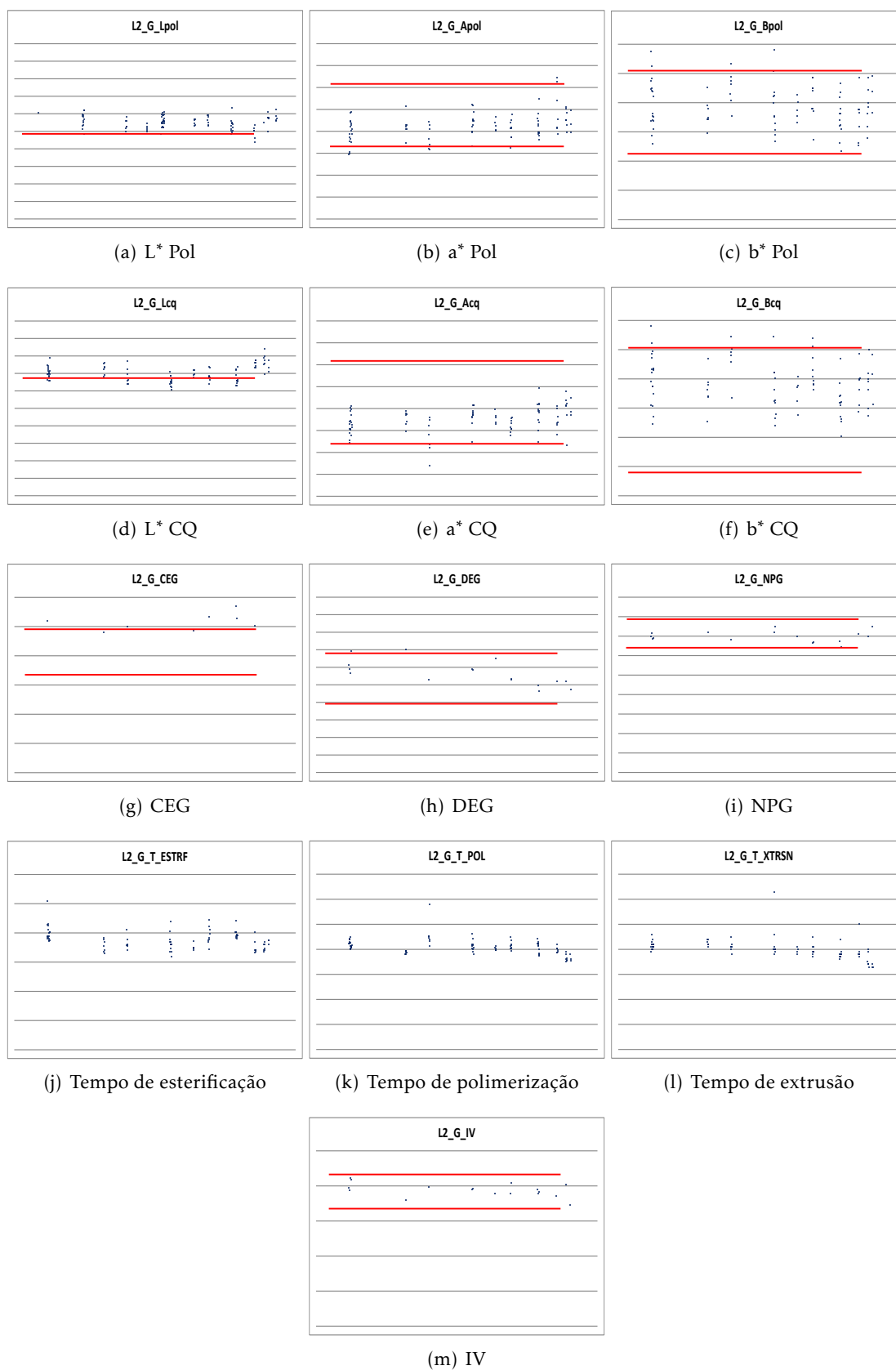


Figura C.14: Cartas de pré-controlo para a produção de G na linha 2

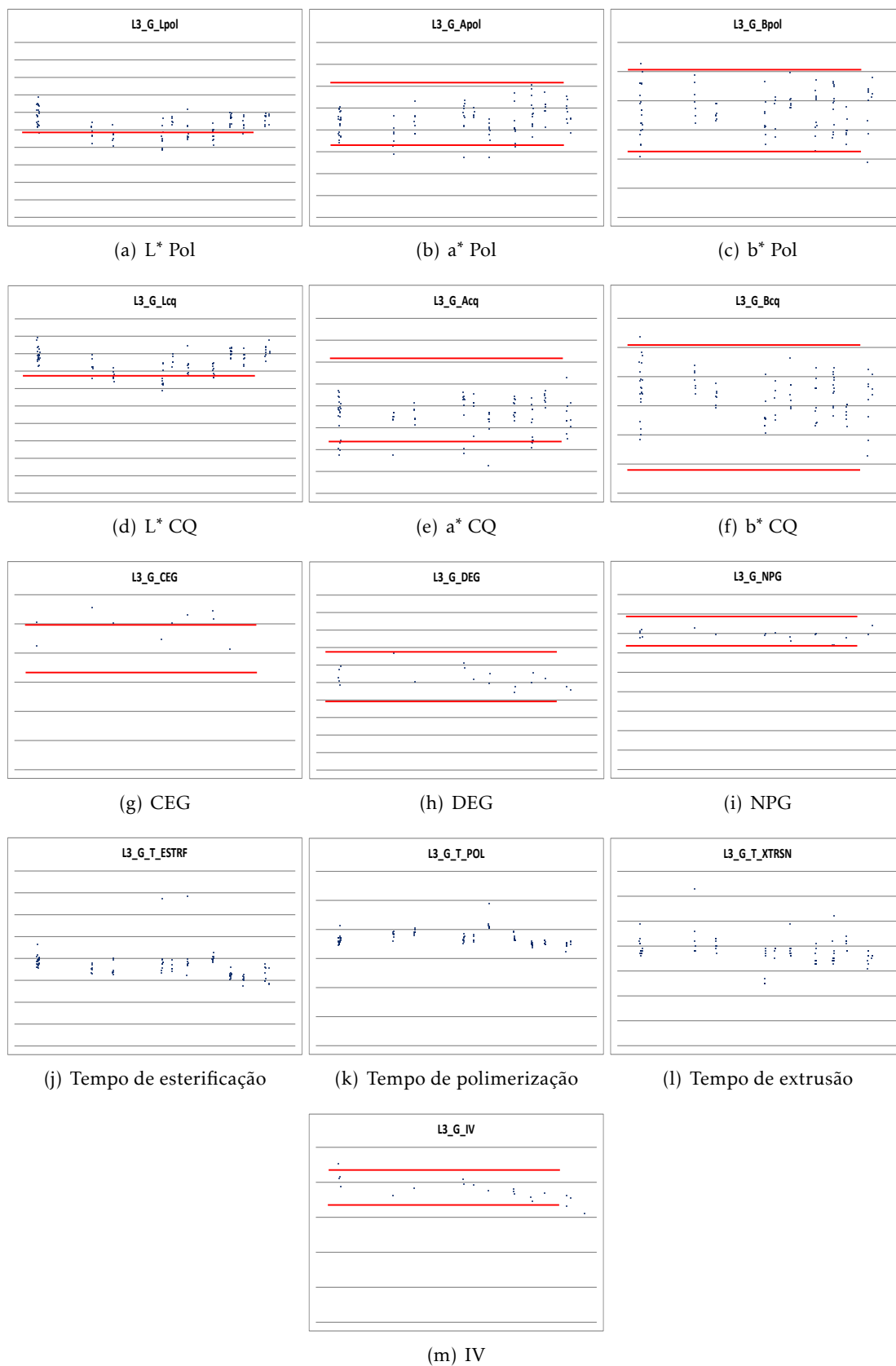


Figura C.15: Cartas de pré-controlo para a produção de G na linha 3

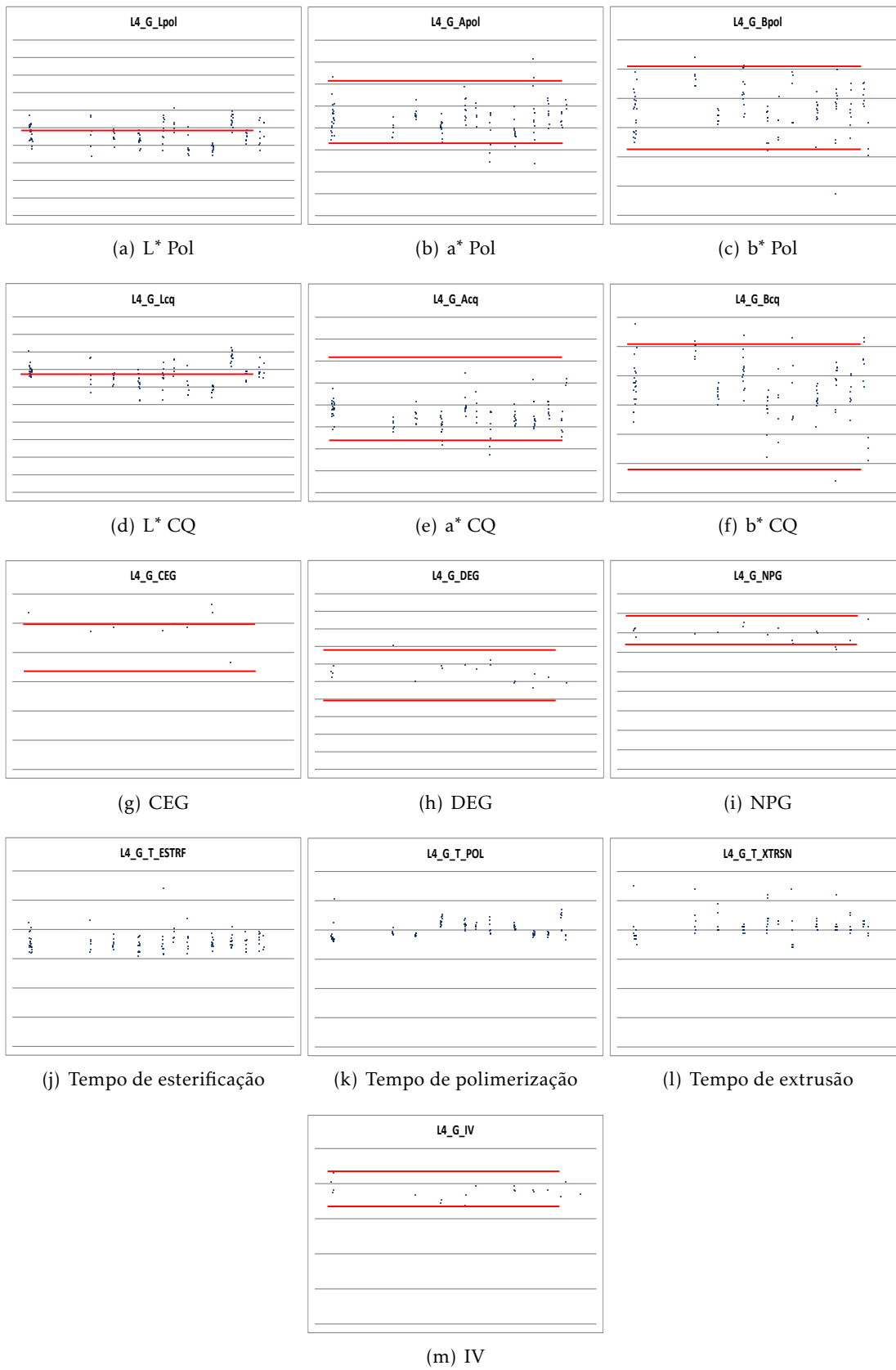


Figura C.16: Cartas de pré-controlo para a produção de G na linha 4

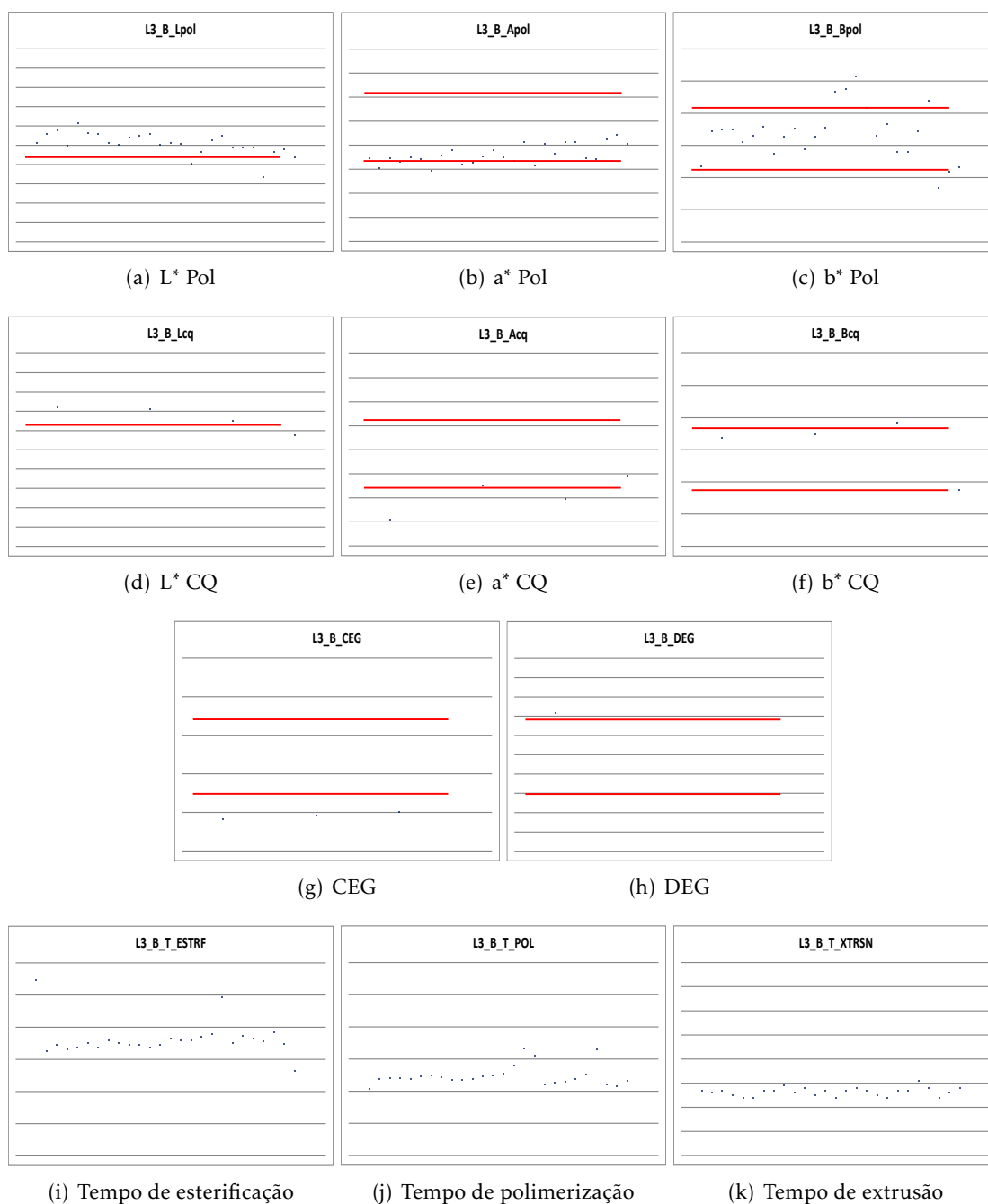


Figura C.17: Cartas de pré-controle para a produção de B na linha 3

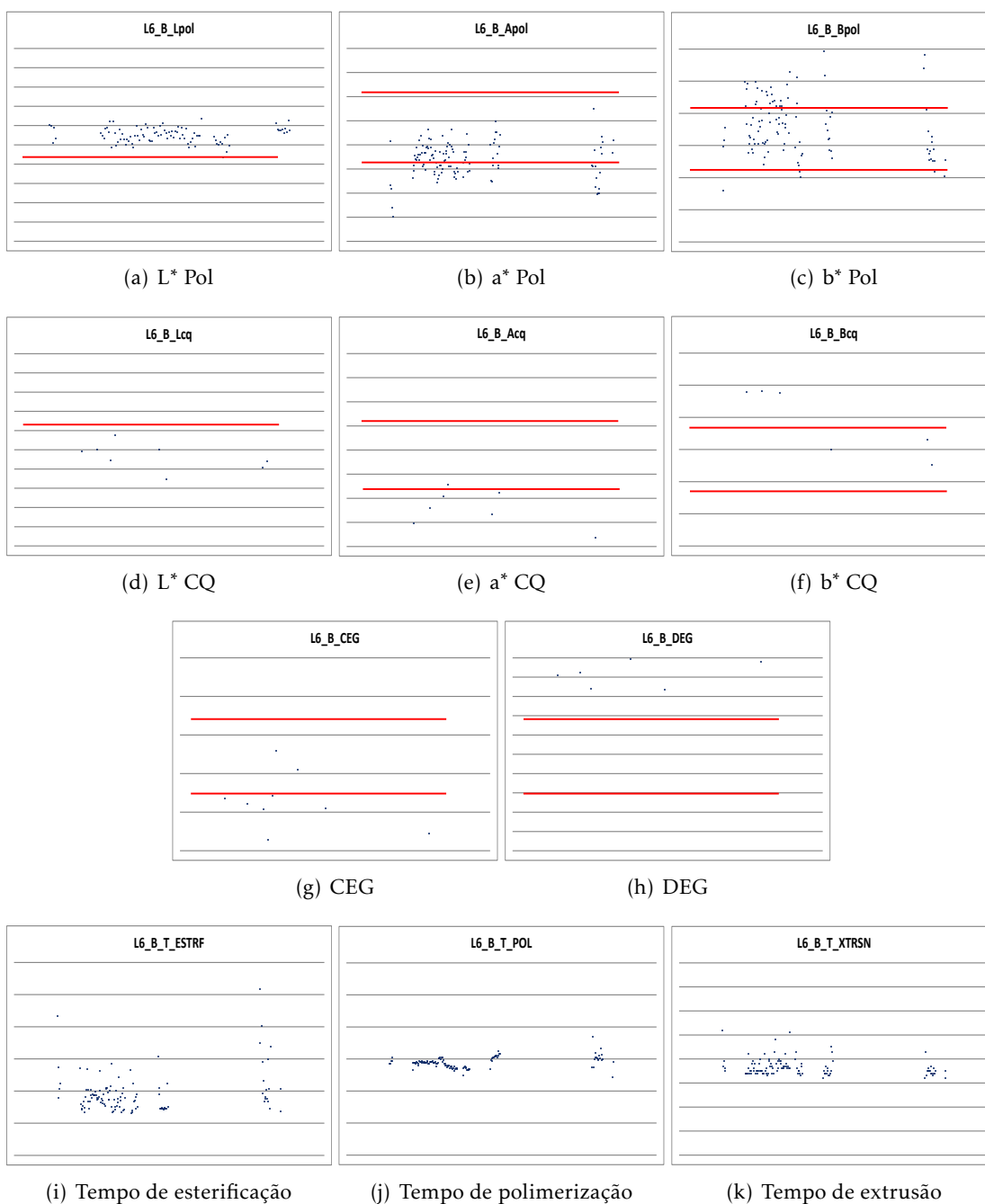


Figura C.18: Cartas de pré-controlo para a produção de B na linha 6

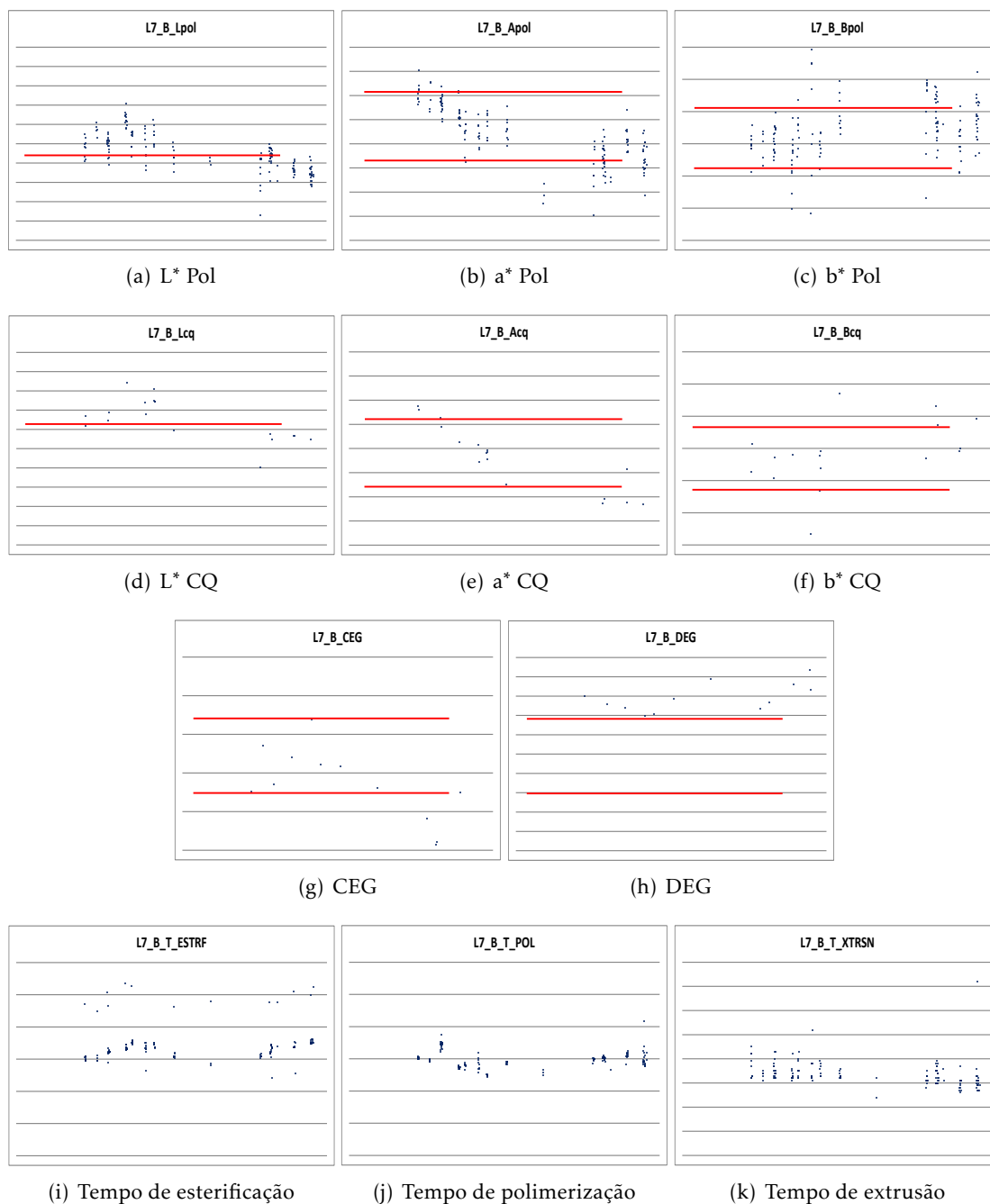


Figura C.19: Cartas de pré-controlo para a produção de B na linha 7

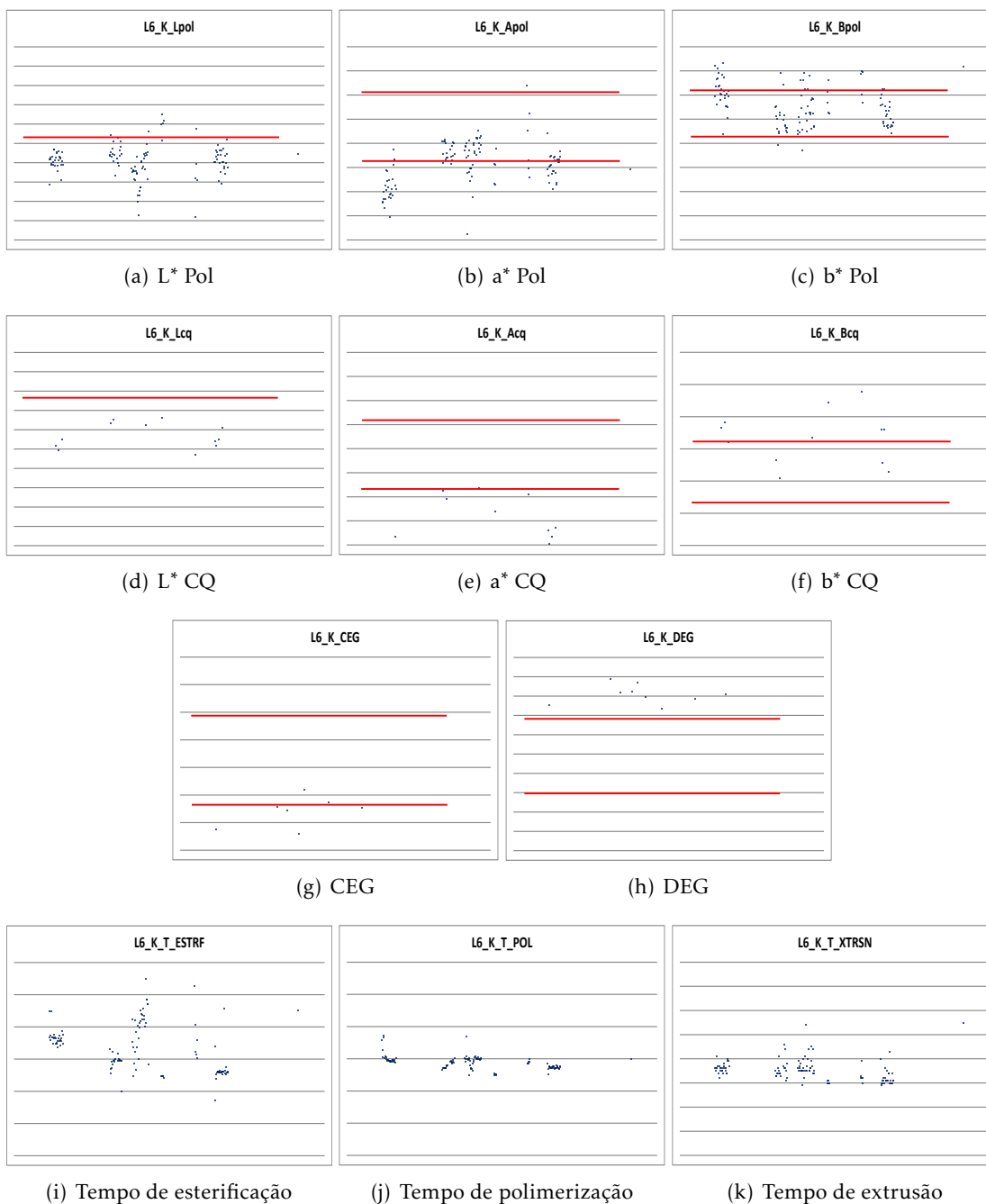


Figura C.20: Cartas de pré-controlo para a produção de K na linha 6

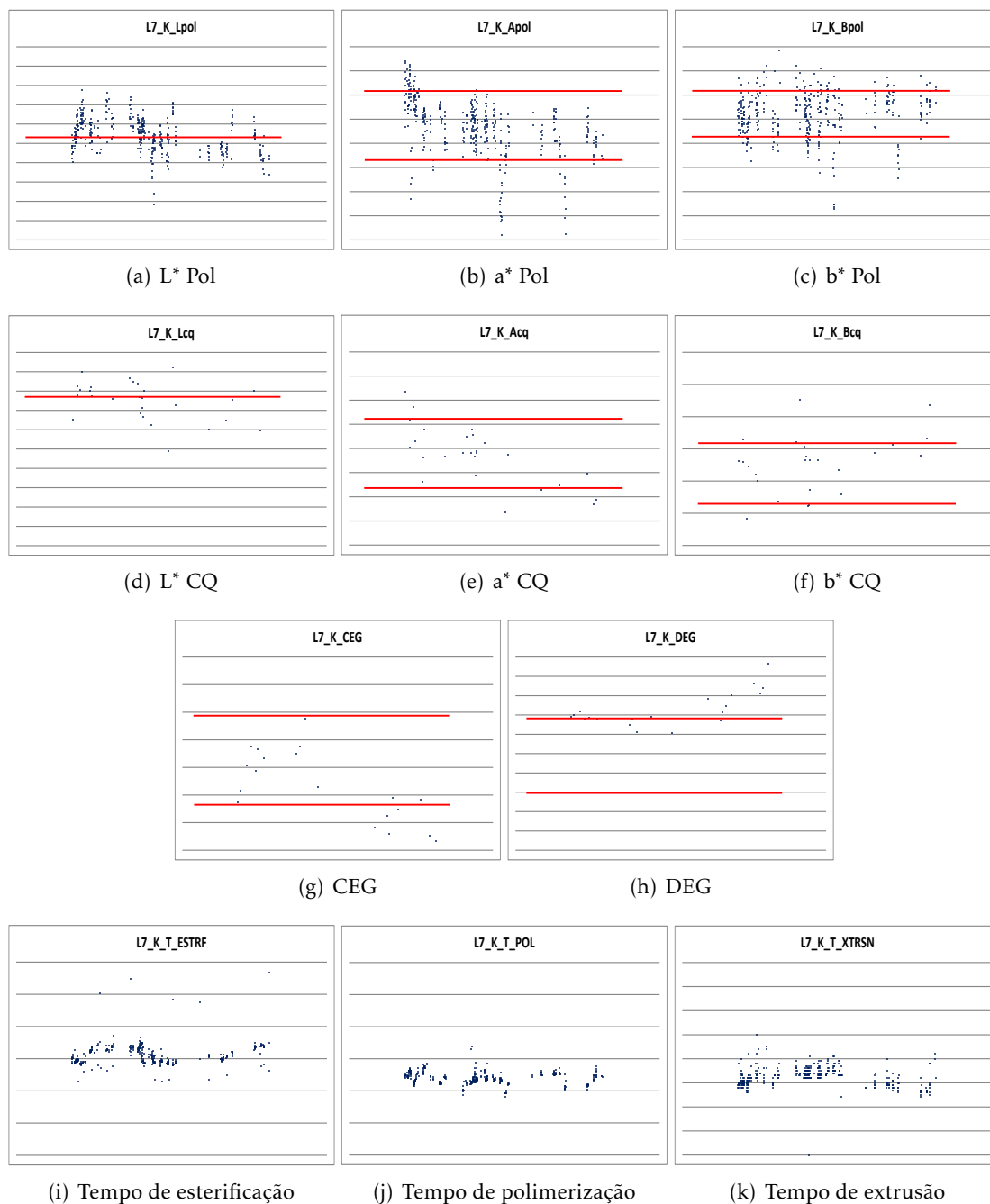


Figura C.21: Cartas de pré-controle para a produção de K na linha 7

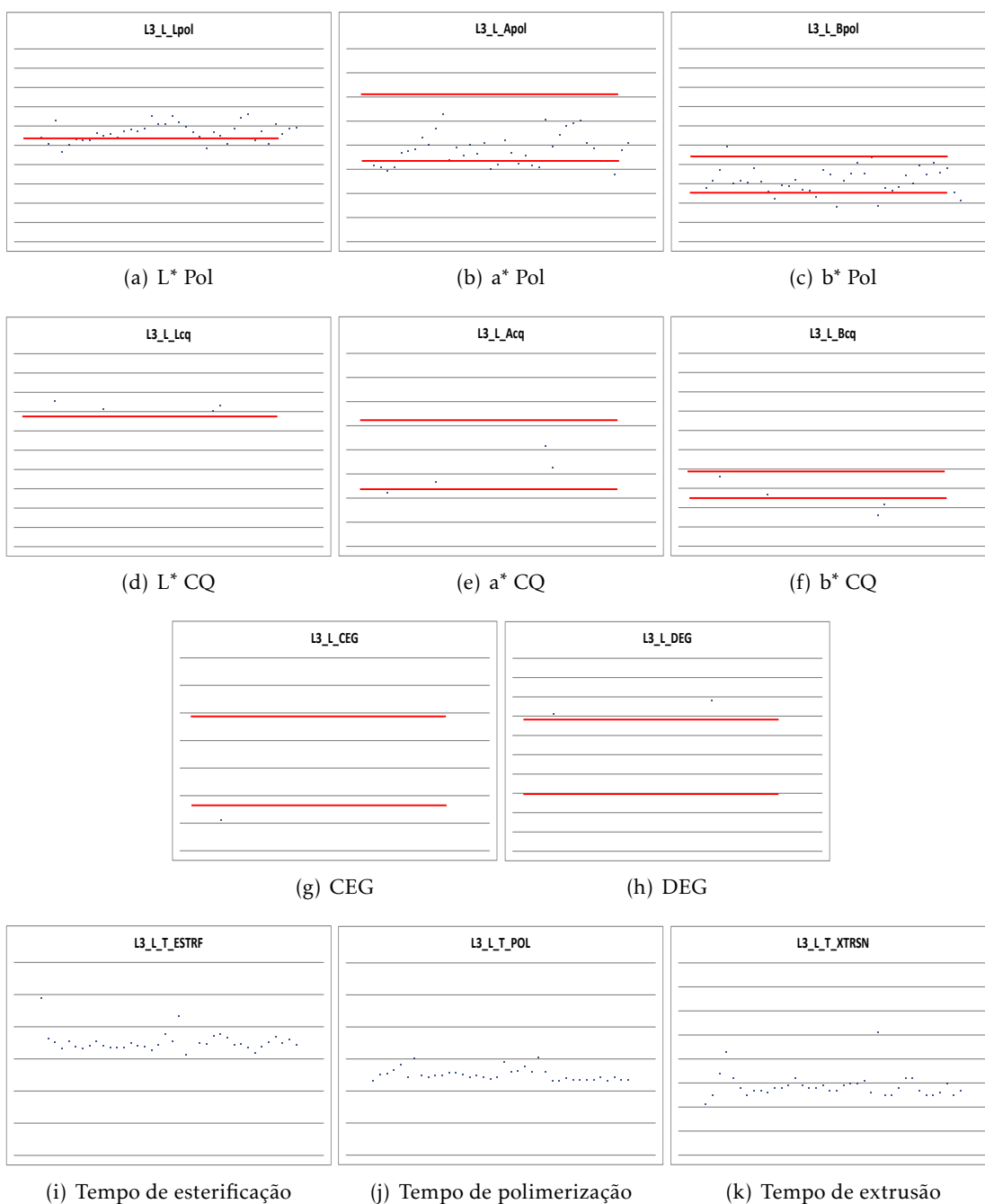


Figura C.22: Cartas de pré-controlo para a produção de L na linha 3

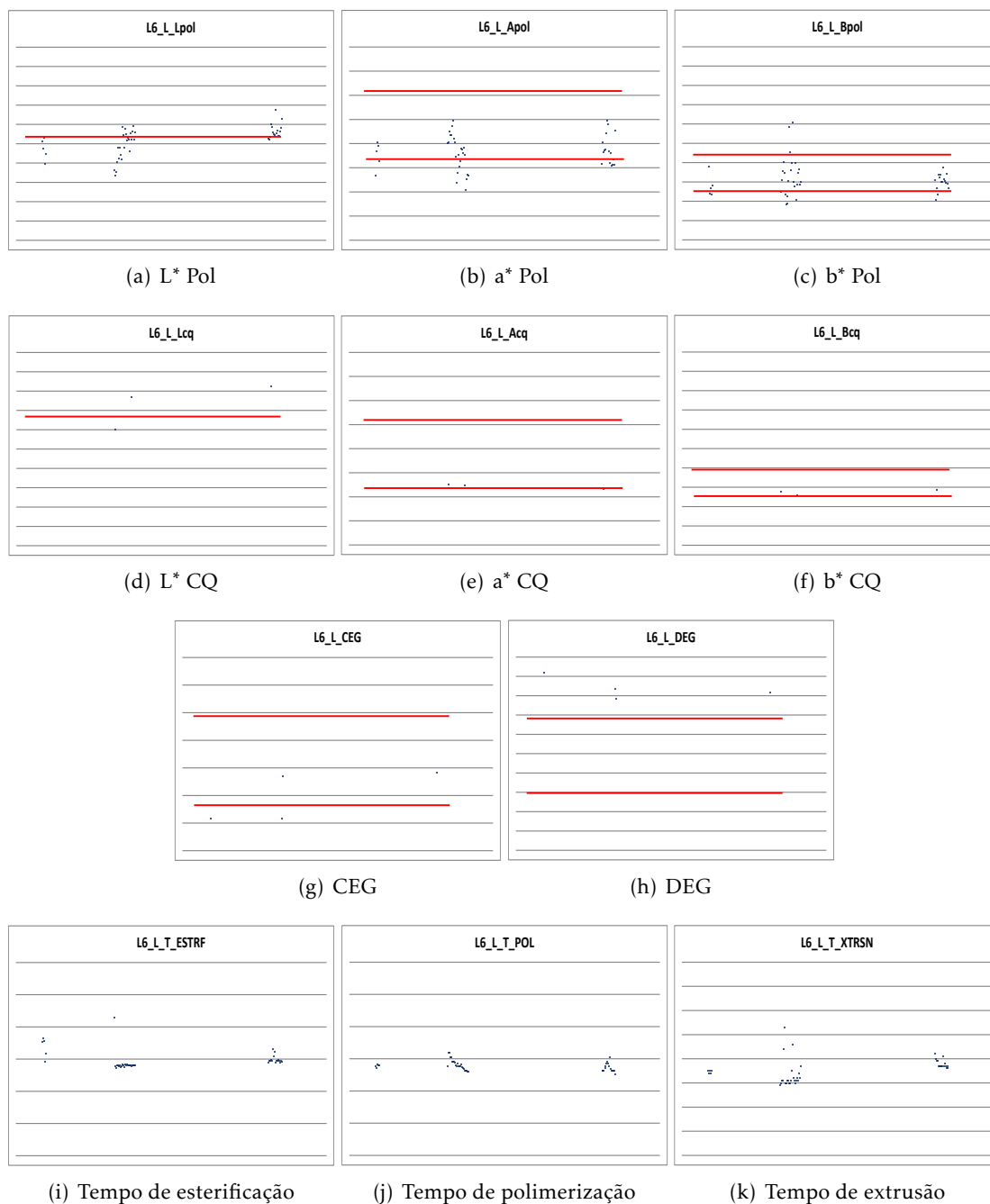


Figura C.23: Cartas de pré-controlo para a produção de L na linha 6

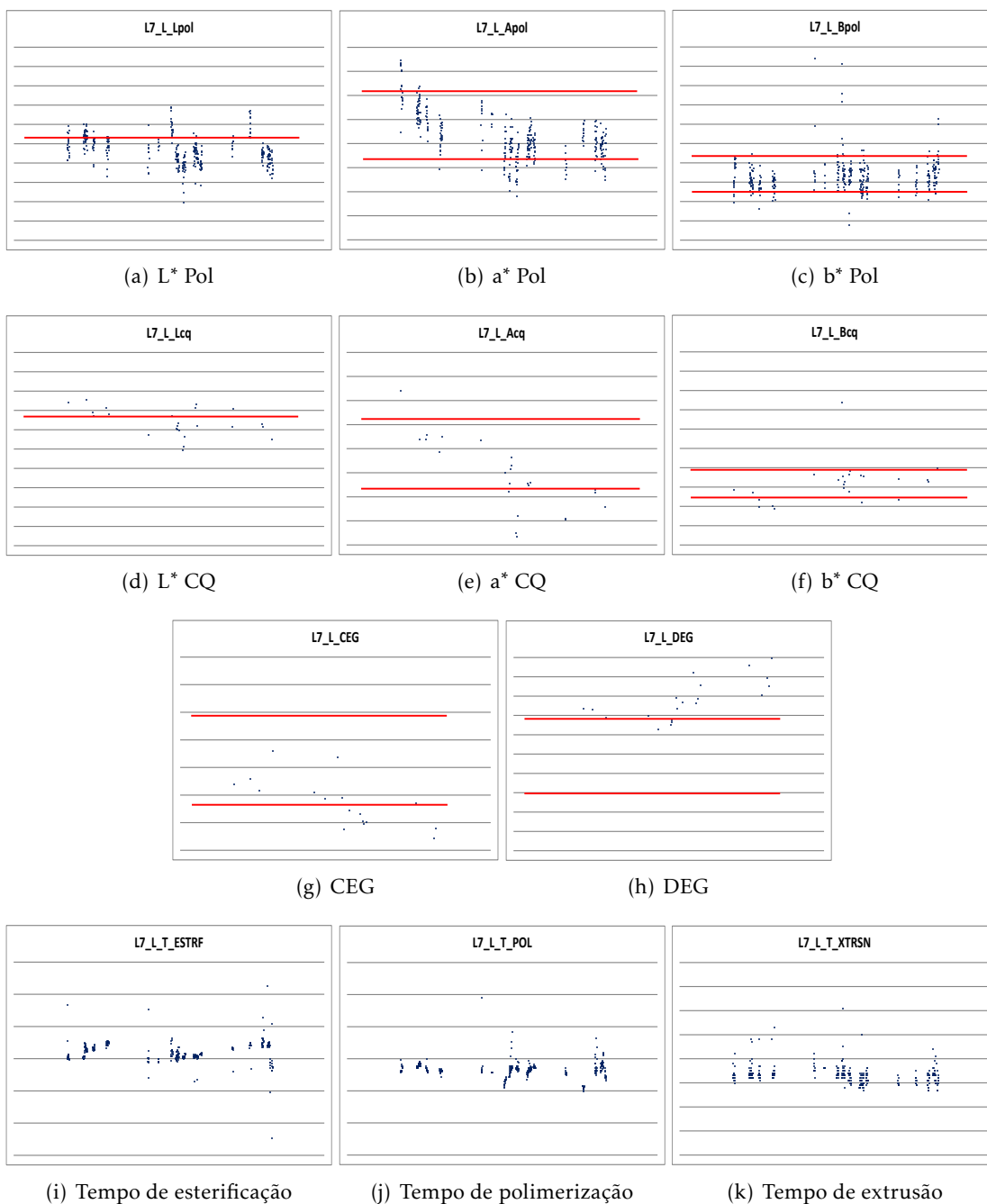


Figura C.24: Cartas de pré-controlo para a produção de L na linha 7

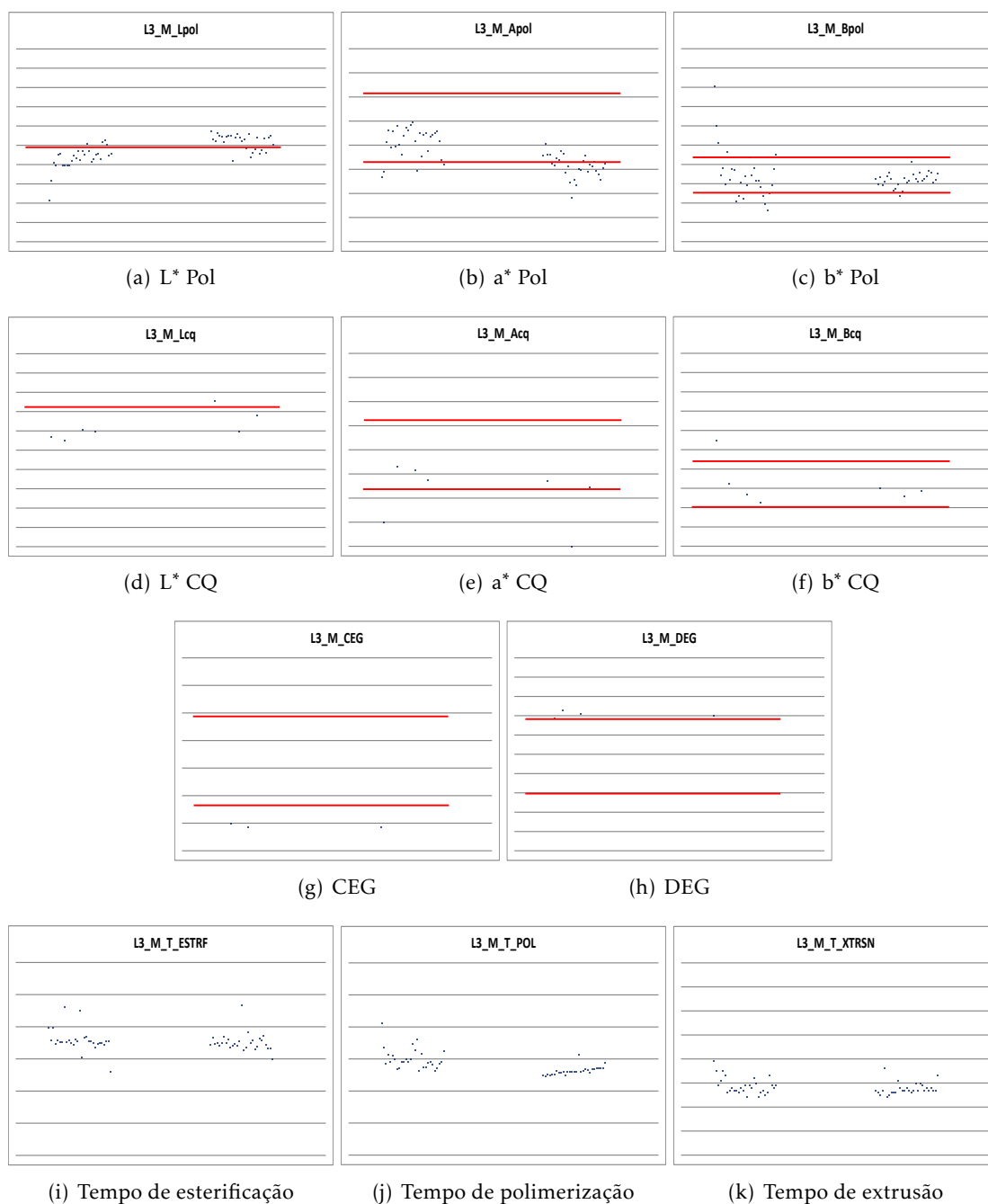


Figura C.25: Cartas de pré-controlo para a produção de M na linha 3

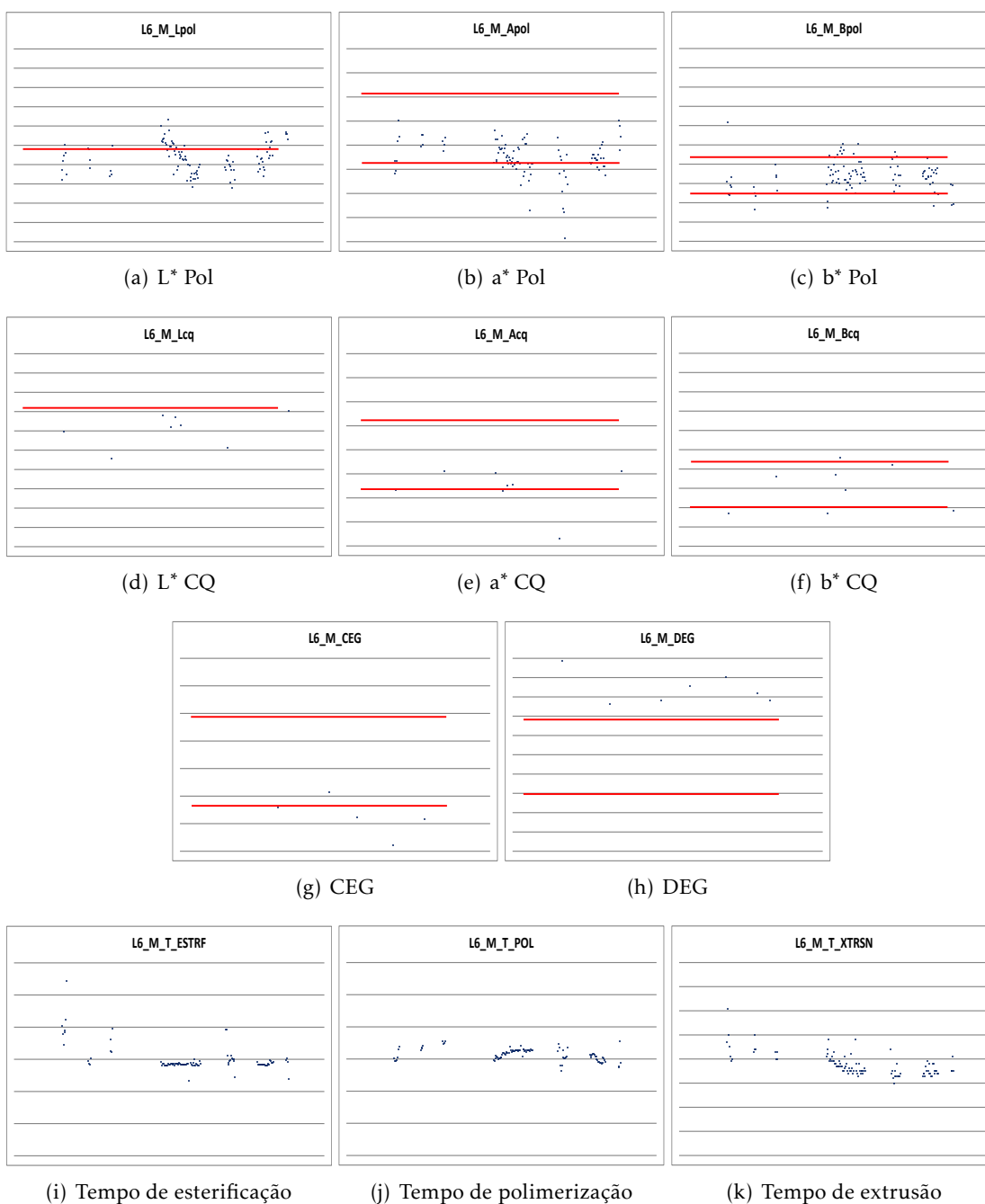


Figura C.26: Cartas de pré-controlo para a produção de M na linha 6

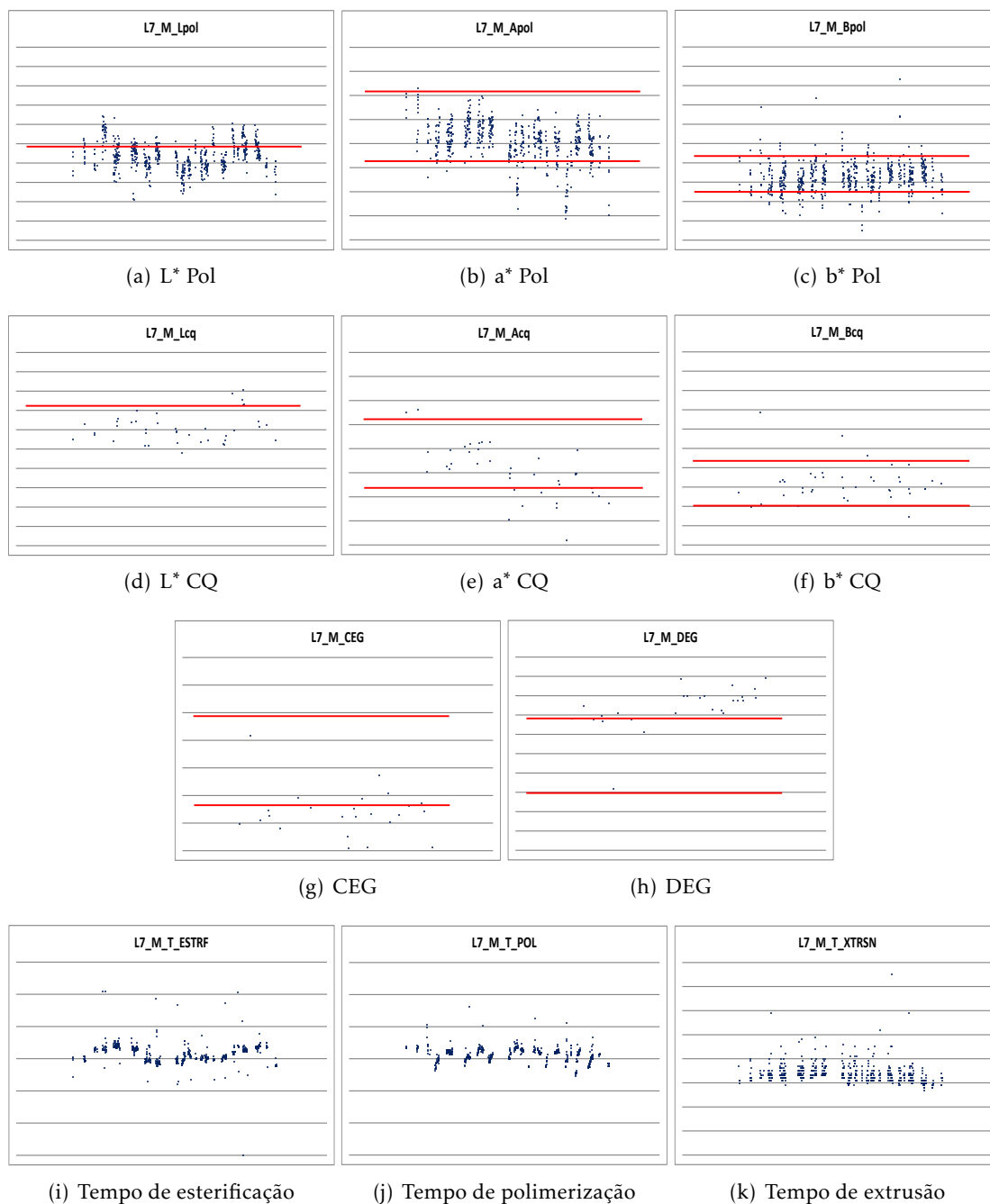


Figura C.27: Cartas de pré-controle para a produção de M na linha 7

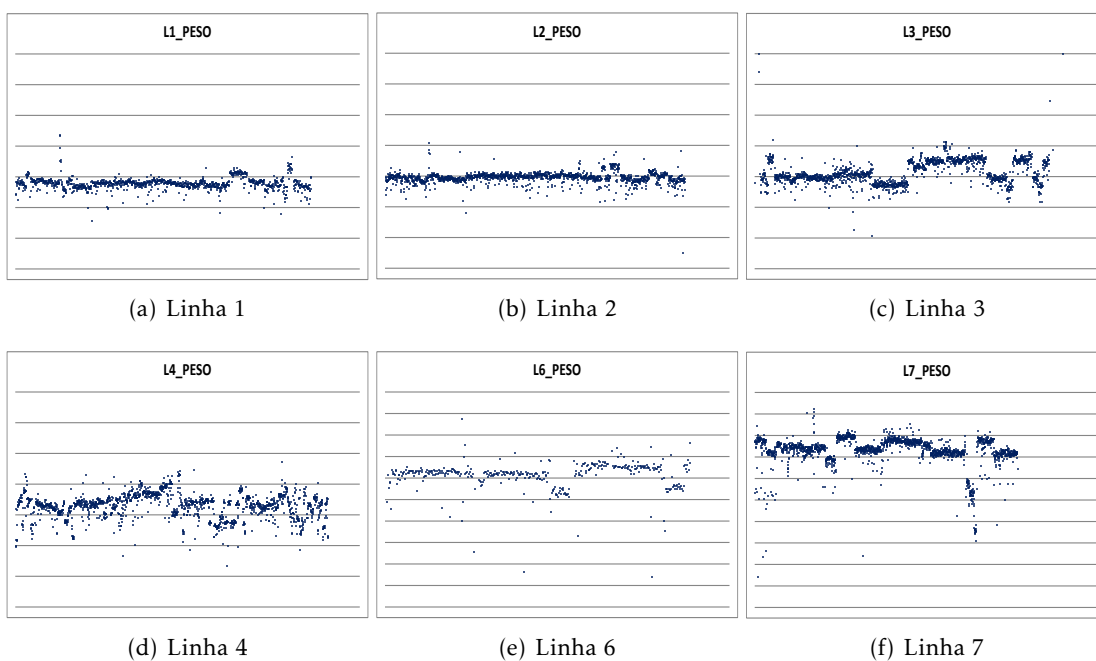


Figura C.28: Cartas de pré-controlo para o peso das cargas



**ATUALIZAÇÃO DA PÁGINA DE CONSULTA DA BASE
DE DADOS**

APÊNDICE D. ATUALIZAÇÃO DA PÁGINA DE CONSULTA DA BASE DE DADOS

Defeitos, Novo Registo

Código\ Referência

Haze ☐

Corte Irregular/grossos ☐

Segregado por defeitos ☐

Anomalias observadas (motivos dos defeitos):

- UTILIDADES\ PARAGENS

Falha de energia ☐

1ª carga após arranque ☐

Produto de transição ☐

Ensaio Industriais ☐

Paragem Planeada ☐

- UTILIDADES

Falha Energia ☐

Falha ar comprimido ☐

Falha água ☐

Falha Vapor ☐

Falha N2 ☐

Falha Vácuo ☐

Termex ☐

- MATÉRIAS PRIMAS E ESTERIFICAÇÃO

Alimentação mat. primas ☐

Qualidade mat. primas ☐

Anomalias sistema pasta ☐

Anomalias sistema aditivos ☐

Esterificador ☐

- PRÉ-POLY E POLIMERIZAÇÃO

Pré-poly ☐

Autoclave ☐

Linha Transferência ☐

Bombas Polímero ☐

Vácuo ☐

- FILTROS E CORTADORES

Filtro Polímero ☐

Cortadores ☐

Transporte ☐

- OUTROS

Erro de operador ☐

- DESTINO

Destino

Por Favor Selecione

Adicionar Novo *

* - Preenchimento Obrigatório

Guardar

Voltar à Lista

(g) Página de marcação das anomalias verificadas no processo de produção da carga

Figura D.1: Modificações realizadas à interface de utilizador



D E T E R M I N A Ç Ã O D A I N C E R T E Z A A S S O C I A D A À M E D I Ç Ã O D E C O R

Neste apêndice estão descritos os passos seguidos com vista à determinação da incerteza bem como são apresentadas tabelas com a síntese dos resultados.

1. Determinação da incerteza associada à resolução do aparelho. Esta segue uma distribuição uniforme (retangular), descrita pela expressão

$$u_{resolucao} = \delta/\sqrt{3} \quad (E.1)$$

onde δ é metade da menor divisão da escala do aparelho

2. Determinação da incerteza associada à repetibilidade, ou da média. Foram realizadas cinco réplicas ($n = 5$) e determinados o desvio padrão da média s e a incerteza padrão u .

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}} \quad (E.2)$$

$$u_m = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (E.3)$$

3. Determinação da incerteza padrão combinada. Através da lei de propagação dos erros é possível calcular a incerteza total associada u_c

$$u_c = \sqrt{u_{resolucao}^2 + u_m^2} \quad (E.4)$$

4. Determinação da incerteza padrão expandida. Através multiplicação da incerteza padrão combinada por um fator $t_{1-\alpha, \nu}$, que é o valor da distribuição *t-Student* para uma significância α e ν graus de liberdade.

$$u_{exp} = u_c \times t_{1-\alpha, \nu} \quad (E.5)$$

APÊNDICE E. DETERMINAÇÃO DA INCERTEZA ASSOCIADA À MEDIÇÃO DE COR

onde t é procurado na tabela para um intervalo de confiança de 95% e 4 graus de liberdade, dado que $\nu = (n - 1)$. Assim, $t = 2.132$

5. Determinação do intervalo de confiança para a média.

$$IC_{95\%} = \bar{x} \pm u_{exp} \quad (E.6)$$

Tabela E.1: Medição da cor CIELAB das amostras nos colorímetros em estudo (resultados experimentais)

Amostra	MiniScan XE Plus			KM CM-3500d		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
A1	65,95	-0,16	-0,81	70,21	-0,72	-1,11
A2	66,89	-0,33	-1,06	71,22	-0,76	-1,13
A3	65,96	-0,21	-0,97	70,94	-0,77	-1,14
B1	66,91	0,04	-1,21	70,88	-0,63	-1,12
B2	66,63	-0,27	-0,99	71,04	-0,76	-1,28
B3	66,75	-0,55	-0,40	70,58	-0,69	-1,45
C1	69,90	-0,70	-2,45	74,88	-1,58	-2,88
C2	69,45	-0,58	-2,45	74,86	-1,59	-2,83
C3	70,46	-0,43	-2,49	74,52	-1,82	-2,92
D1	64,00	-0,74	0,08	68,06	-1,28	-0,12
D2	63,85	-0,51	0,14	68,11	-1,18	0,06
D3	64,41	-0,60	-0,36	69,24	-1,24	0,08
E1	66,08	-0,26	-1,40	70,23	-0,64	-1,61
E2	65,61	-0,25	-1,65	70,54	-0,65	-1,62
E3	65,37	-0,47	-1,05	70,38	-0,66	-1,71
F1	69,78	-0,68	-1,48	75,31	-1,55	-1,94
F2	70,26	-0,88	-1,06	75,10	-1,68	-2,09
F3	70,42	-0,73	-1,15	75,76	-1,71	-2,14
G1	69,60	-0,42	-1,72	75,26	-1,54	-1,83
G2	69,29	-0,63	-1,51	75,07	-1,59	-1,80
G3	69,47	-0,75	-1,62	75,05	-1,60	-1,83
H1	66,24	-0,73	-3,85	70,14	-1,26	-4,28
H2	65,05	-1,15	-2,62	69,42	-1,32	-4,68
H3	65,41	-0,76	-3,75	70,72	-1,30	-4,35

Tabela E.1: (Cont.)

Amostra	MiniScan XE Plus			KM CM-3500d		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
I1	66,01	-0,39	-1,63	70,48	-0,49	-2,54
I2	66,87	-0,12	-1,74	70,63	-0,45	-2,32
I3	65,41	-0,34	-1,54	70,48	-0,54	-2,47
J1	65,21	-1,05	10,71	68,85	-1,38	13,42
J2	64,91	-1,23	11,53	68,94	-1,48	13,53
J3	64,41	-1,14	11,62	69,12	-1,50	13,43
K1	65,11	-0,79	4,12	70,96	-1,59	4,25
K2	65,05	-0,70	3,32	70,79	-1,55	4,55
K3	63,73	-0,99	3,38	70,79	-1,56	4,16
L1	66,42	-4,31	-7,68	71,38	-5,81	-10,03
L2	67,30	-3,57	-8,57	70,95	-5,90	-10,34
L3	66,34	-4,47	-8,09	71,26	-5,74	-10,01
M1	47,31	-1,04	-14,37	49,10	-1,87	-15,23
M2	46,48	-0,94	-13,86	49,43	-1,93	-15,08
M3	46,26	-1,22	-14,07	49,46	-1,94	-15,47
N1	41,87	-6,03	6,89	44,13	-6,38	5,43
N2	41,52	-5,56	6,43	44,04	-6,12	5,38
N3	42,16	-6,45	7,06	44,04	-6,21	5,22